

# 平成 2 1 年度 修 士 論 文

## カルコパイライト型半導体 $\text{AgInSe}_2$ 単結晶の育成と光学特性

指導教員 尾崎 俊二 准教授

群馬大学大学院工学研究科  
電気電子工学専攻

小板橋 敬佑

第 1 章 序論 .....	3
1.1 研究の背景及び目的 .....	3
1.2 本論文の構成 .....	4
参考文献 .....	4
第 2 章 I-III-VI <sub>2</sub> 族化合物半導体の基礎物性 .....	5
2.1 カルコパイライト型半導体の結晶構造 .....	5
2.2 カルコパイライト型半導体の物性一覧 .....	6
参考文献 .....	6
第 3 章 実験方法及び解析方法 .....	7
3.1 光吸収測定 .....	7
3.1.1 吸収係数の測定 .....	7
3.1.2 実験系 .....	10
3.2 フォトルミネッセンス(PL)測定 .....	11
3.2.1 フォトルミネッセンスについて .....	11
3.2.2 フォトルミネッセンスの基本原理 .....	11
3.2.3 実験系 .....	14
3.3 分光エリプソメトリー(SE)測定 .....	15
3.3.1 分光エリプソメトリーについて .....	15
3.3.2 エリプソメトリーの基本原理 .....	15
3.3.3 複素誘電率と他の光学定数との関係 .....	17
3.3.4 異方性媒質の測定 .....	17
3.3.5 実験系 .....	21
3.4 フォトリフレクタンス(PR)測定 <sup>15)</sup> .....	22
3.4.1 はじめに .....	22
3.4.2 原理 .....	22
3.4.3 複素誘電率の電場効果 .....	25
3.4.4 実験系 .....	27
3.5 標準臨界点(SCP)モデル解析 .....	28
3.5.1 標準臨界点モデル .....	28
3.6 モデル誘電関数(MDF)理論解析 .....	29
3.6.1 モデル誘電関数理論 .....	29
3.6.2 $E_0$ ギャップ .....	29
3.6.3 $E_n$ ギャップ .....	30
参考文献 .....	31
第 4 章 試料の作製 .....	32
4.1 結晶成長 .....	32

4.1.1	結晶成長法 .....	32
4.1.2	垂直ブリッジマン炉による結晶成長.....	32
4.1.3	温度コントローラの PID 制御.....	33
4.2	試料の作製 .....	34
4.2.1	石英管の処理法及びアンプルの作製手順.....	34
4.2.2	カーボンコートの手順 .....	34
4.2.3	結晶成長の手順 .....	35
4.3	試料の表面処理 .....	35
4.3.1	試料の表面状態と光学測定.....	35
4.3.2	鏡面研磨 .....	35
4.3.3	ケモメカニカルポリッシュ.....	36
	参考文献 .....	37
5 章	AgInSe <sub>2</sub> 半導体の評価.....	38
5.1	XRD 測定による結晶の評価.....	38
5.2	光吸収測定 .....	38
5.2.1	結果及び考察 .....	38
5.3	フォトルミネッセンス(PL)測定.....	40
5.3.1	結果及び考察 .....	40
5.4	分光エリプソメトリー(SE)測定.....	42
5.4.1	試料の表面処理 .....	42
5.4.2	結果及び考察 .....	43
5.4.3	MDF パラメータ .....	46
5.5	フォトリフレクタンス(PR)測定.....	47
5.5.1	結果及び考察 .....	47
5.5.2	SCP パラメータ .....	50
5.6	Quasi cubic model とエネルギーの分裂.....	51
	参考文献 .....	55
第 6 章	結論 .....	57
	謝辞 .....	58

# 第 1 章 序論

---

## 1.1 研究の背景及び目的

現在、半導体の分野で最も一般的な材料はシリコン(Si)である。その理由としては、単元素で半導体となること、埋蔵量が多いこと、無転移であるため結晶成長で高純度の大型単結晶が得られること等が挙げられる。Si が単体で半導体の振る舞いを示すのに対し、2 種類以上の元素からなる化合物で、半導体の特性を示す材料が化合物半導体である。化合物半導体では II-VI 族半導体や III-V 族半導体が一般的である。これらの化合物半導体は、Si にはない特徴を持ち、オプトエレクトロニクス分野で幅広く応用されている。

II-VI 族化合物半導体の II 族の部分で I 族と III 族で置き換え、I-III-VI<sub>2</sub> 族としたもの、または、III-V 族の III 族を II 族と IV 族に置き換え、II-IV-V<sub>2</sub> 族としたものを、共にカルコパイライト型半導体と呼ぶ。カルコパイライト型半導体は、Si や 2 元の化合物半導体では実現することのできない機能を持つ、新しいデバイスへの応用が期待されている。特に、I-III-VI<sub>2</sub> 族半導体は応用化が進んでおり、高効率太陽電池 (CuInSe<sub>2</sub>)、非線形光学素子 (AgGaS<sub>2</sub>、AgGaSe<sub>2</sub>)、狭帯域フィルター (CuAlS<sub>2</sub>、CuAlSe<sub>2</sub>、CuGaS<sub>2</sub>、AgGaS<sub>2</sub>、AgGaSe<sub>2</sub>) などの多彩な応用分野を持っている。その中でも、特に太陽電池の分野は盛んに研究が行われており、CuIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> の薄膜太陽電池は薄膜の中で最も変換効率のよい材料として注目を集めている。

カルコパイライト型半導体は、近年関心が高まっている材料であるが、3 元の化合物ということで、結晶の育成が困難であるという欠点がある。そのため、現状では十分な基礎物性評価が行われているとは言えない。また、同じカルコパイライト型半導体でも、Cu 系に比べて Ag 系では報告例も少なく、不明な点が多く存在している。さらに、薄膜や多結晶の報告例は多いが、半導体研究の基礎であるバルク単結晶の報告例は非常に少ない。

本研究では、I-III-VI<sub>2</sub> 族半導体の 1 つである AgInSe<sub>2</sub> バルク単結晶を育成し、光吸収測定、フォトルミネッセンス(PL)測定、分光エリプソメトリー(SE)測定、フォトリフレクタンス(PR)測定を行い、その光学特性を明らかにすることを目的とした。

## 1.2 本論文の構成

本論文は全 6 章からなる。

第 1 章は序論であり、研究の背景および目的について述べた。

第 2 章は、I-III-VI<sub>2</sub> 族化合物半導体の基礎物性について触れる。

第 3 章は、測定に用いた装置と測定原理について詳しく述べる。本研究で行った測定は、光吸収測定、フォトルミネッセンス測定、分光エリプソメトリー測定、フォトリフレクタンス測定である。

第 4 章では試料の作製について述べる。試料は垂直ブリッジマン法を用いて作製した。垂直ブリッジマン炉、アンプルの作製方法、カーボンコートの方法、試料の鏡面研磨及び表面処理について述べる。

第 5 章では、AgInSe<sub>2</sub> の光学特性の評価について述べる。光吸収測定、フォトルミネッセンス測定、分光エリプソメトリー測定、フォトリフレクタンス測定による測定結果とその解析結果を述べる。

第 6 章では、本研究のまとめを述べ、結論とする。

## 参考文献

- 1) 白川 二, 化合物半導体 - プロセスと化学, 日本化学会(1994).
- 2) 山本 信行, 新しい機能性半導体材料をめざして, アイピーシー (1989).

## 第 2 章 I-III-VI<sub>2</sub> 族化合物半導体の基礎物性

### 2.1 カルコパイライト型半導体の結晶構造

カルコパイライト型半導体とは、黄銅鉱  $\text{CuFeS}_2$  (Chalcopyrite) と同じ結晶構造を持つ 3 元化合物半導体の総称である。I-III-VI<sub>2</sub>、II-IV-V<sub>2</sub> 族半導体のカルコパイライト型半導体は 2 元の II-VI 族、III-V 族半導体の延長上にある。そのため結晶構造は類似しており、カルコパイライト型構造は閃亜鉛鉱型構造を 2 つ重ねたような形をとる。カルコパイライト型構造では、アニオンと結合する 4 つのカチオンは 1 価、3 価というように、全てが同じではない。この点が閃亜鉛鉱型構造と異なっており、その結果、 $c$  軸の長さと  $a$  軸の長さの比は 2 からわずかにずれる。また、カチオンの一方が 1 価であるため、その  $d$  電子の影響も考えなければならない。このような特徴から、Si や 2 元の化合物半導体とは異なった、カルコパイライト型半導体特有の特性が現れ、バンド構造もより複雑になる。

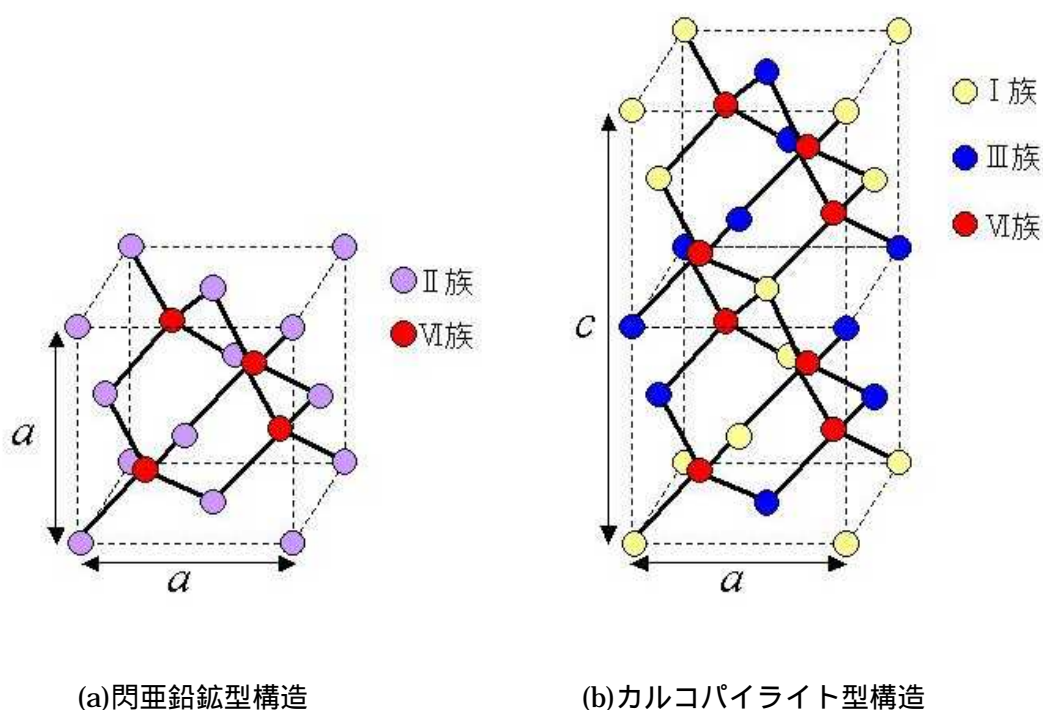


Fig. 2-1 化合物半導体の結晶構造

## 2.2 カルコパイライト型半導体の物性一覧

Table 2-1 は I-III-VI<sub>2</sub> 族半導体のバンドギャップエネルギー、結晶場分裂エネルギー、スピン軌道相互作用、融点、格子定数、屈折率、移動度の比較を表している。

光学特性に大きな影響を与えるパラメータであるバンドギャップを見ると、0.96–2.71 eV と幅広い値を示していることが分かる。これは様々な用途で応用が期待できることを意味している。また、材料を変えることで異なるバンドギャップが得られるという見方もできる。1 章でも述べたように CuIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> は高効率薄膜太陽電池として応用されているが、これは CuInSe<sub>2</sub> ( $E_g \sim 1.0$  eV) と CuGaSe<sub>2</sub> ( $E_g \sim 1.7$  eV) の混晶である。この 2 つの材料を合わせること、太陽電池に適したバンドギャップ ( $E_g \sim 1.4$  eV) に調整することができる。また、バンドギャップが異なる材料を積み重ねて、より良い変換効率を実現するタンデム型太陽電池というものもある。これらの例からも分かるように、バンドギャップを容易に制御できるというのは、デバイスへ応用するにあたり、非常に重要な特性であると言える。

Table 2-1 主な I-III-VI<sub>2</sub> 族半導体の諸物性

物質名	$E_g$ (eV)	cf (eV)	so (eV)	融点 (°C)	格子定数			屈折率	移動度 (cm <sup>2</sup> /V·s)	
					a (Å)	c (Å)	c/a		$\mu_n$	$\mu_p$
CuGaS <sub>2</sub>	2.43	0.13	0.01	1280	5.35	10.46	1.96	2.49		15
CuGaSe <sub>2</sub>	1.68	-0.139	0.238	1070	5.61	11.00	1.96	2.72	24	40
CuGaTe <sub>2</sub>	1.23	-0.08	0.71	870	6.00	11.93	1.99	3.01		60
CuInS <sub>2</sub>	1.53	-0.005	-0.02	1050	5.52	11.08	2.00	2.53	90	15
CuInSe <sub>2</sub>	1.01	0.006	0.23	990	5.78	11.55	2.00	2.7	1150	50
CuInTe <sub>2</sub>	0.98		0.63	780	6.17	12.34	2.00	3.05	30	100
AgGaS <sub>2</sub>	2.71	-0.28	0	1040	5.75	10.29	1.79	2.38		
AgGaSe <sub>2</sub>	1.81	-0.25	0.30	850	5.98	10.88	1.82	2.61		
AgGaTe <sub>2</sub>	1.32			720	6.29	11.95	1.90	2.94		
AgInS <sub>2</sub>	1.87	-0.165		880	5.82	11.17	1.92	2.46	150	64
AgInSe <sub>2</sub>	1.24	-0.12	0.30	773	6.10	11.69	1.92	2.64	750	75
AgInTe <sub>2</sub>	0.96			680	6.43	12.59	1.96	2.97		100

## 参考文献

- 1) 山本信行, 新しい機能性半導体材料をめざして, アイピーシー (1989).
- 2) 佐藤勝昭, セラミックス **26** No.12, (1991).
- 3) Landolt-Brönstein, edited by O. Madelung, New Series, Group III, Vol. 17, Pt. H (Springer, Berlin, 1985).

## 第 3 章 実験方法及び解析方法

### 3.1 光吸収測定

#### 3.1.1 吸収係数の測定

ある特定の波長（エネルギー）の光に対して、半導体がどのような吸収係数（absorption coefficient）あるいは反射率（reflectivity）を持つかを測定することは、その半導体を用いた光学系の設計などに基本的データを提供する。一方、光の吸収スペクトルや反射スペクトルには、半導体のエネルギー帯構造が強く反映されており、その測定により、エネルギー帯に対する多くの基本情報を得ることが出来る。新しい半導体材料が製作された場合、最初に、X 線回折などの結晶構造解析を行うとともに、光吸収スペクトルの解析を進めその大まかなエネルギー構造を知ることが重要である。この意味で吸収スペクトルおよび反射スペクトルの測定とその解析は光学特性評価のなかで最も基本的な技術である。<sup>1)</sup>

半導体の光吸収の機構にはいろいろな場合があるが、主な光吸収は価電子帯から伝導帯へ電子を励起するときの基礎吸収である。基礎吸収にはそれが起こり始める限界光子エネルギー、限界光波長があるが、この値を測定することにより、基礎吸収端エネルギーなどを求めることができる。<sup>2)</sup>

光が媒質中を進行したとき、光のエネルギーが吸収されて光の強さが減少していく割合を吸収係数という。物質中のある点における光の強度を  $I_0$  とし、その点から光が距離  $x$  だけ進んだ後の光強度  $I(x)$  とすると

$$I(x) = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (3-1)$$

と書ける。この係数  $\alpha$  が吸収係数であり  $\text{cm}^{-1}$  という単位であらわす。吸収係数は、物性研究の場合、光の波長（エネルギー）の関数として測定され、この吸収係数の波長（エネルギー）依存性を吸収スペクトルと呼ぶ。

光が真空中から物質に入射する場合、光の一部は物質中に侵入するが、残りは物質表面で反射される。反射率  $R$  は、入射光強度  $I_i$  と反射光強度  $I_r$  を用いて単純に

$$R = I_r / I_i \quad (3-2)$$

と定義される。

光（電磁波）は、物質の内部、外部を問わず電磁波の Maxwell 方程式により記述される。電場、磁場、電流などの観測にかかる巨視的物理量と、固体の微視的（原子的）性質の橋渡しをするのが“誘電率”と“伝導率”である。半導体の光学特性の把握には、これらの量と、吸収係数、反射率との関連を理解することが重要となる。

磁氣的効果を扱わないとすると、Maxwell の方程式は

$$\text{rot}E = -\partial B / \partial t \quad (3-3)$$

$$\text{rot}H = J + \partial D / \partial t \quad (3-4)$$

$$\text{div}B = 0 \quad (3-5)$$



$$\operatorname{div} D = \rho_e \quad (3-6)$$

で与えられる。ここで、 $E, D, H, B$  はそれぞれ、電場、電束密度、磁場、磁束密度であり、 $\rho_e, J$  は、電荷密度、電流密度を表す。また、オームの法則を仮定すると

$$J = \sigma E \quad (3-7)$$

が成立する。ここで  $\sigma$  は電気伝導度である。(3-3) – (3-6)式から  $E$  に関する波動方程式

$$\nabla^2 E - \frac{\kappa_e}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} - \mu_0 \sigma \frac{\partial E}{\partial t} = 0 \quad (3-8)$$

が導かれる。ここで  $\kappa_e$  は物質の比誘電率、 $\mu_0$  は真空の透磁率である。また  $c$  は

$$c = \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0} \quad \varepsilon_0 \text{ は真空の誘電率} \quad (3-9)$$

であり、真空中の光速に等しい。吸収係数、反射率に対するエネルギー分散を求めるために波動ベクトル  $k$ 、振動数  $\omega$  を持つ電解ベクトル波  $E$  を考える。

$$E = E_0 \exp\{ik \cdot r - \omega t\} \quad (3-10)$$

これを波動方程式(3-8)に入れると、

$$|k(\omega)| = \frac{\omega}{c} \left( \kappa_e + \frac{i\sigma}{\omega \varepsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3-11)$$

が得られ、ここで複素屈折率  $N$  を

$$N = \left( \kappa_e + \frac{i\sigma}{\omega \varepsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3-12)$$

により導入する。

巨視的な測定により観測される光学的性質は、複素屈折率  $N$  を使って表される。複素誘電率は複素屈折率と同じく扱われる物理量であり

$$\varepsilon \equiv N^2 \quad (3-13)$$

で表される。

複素屈折率を実数部  $n$  と虚数部  $k$  にわけ、 $z$  方向に伝播する波を考え

$$N = n + ik \quad (3-14)$$

とおくと(3-10)は

$$E = E_0 \exp\left\{i\omega\left(\frac{nz}{c} - t\right)\right\} \cdot \exp\left(-\frac{k\omega z}{c}\right) \quad (3-15)$$

と書くことが出来る。これと(3-1)の比較から

$$\alpha = 2k\omega / c \quad (3-16)$$

と吸収係数は  $k$  を用いて表すことが出来る。 $n$  を屈折率、 $k$  を消衰係数と呼ぶ。

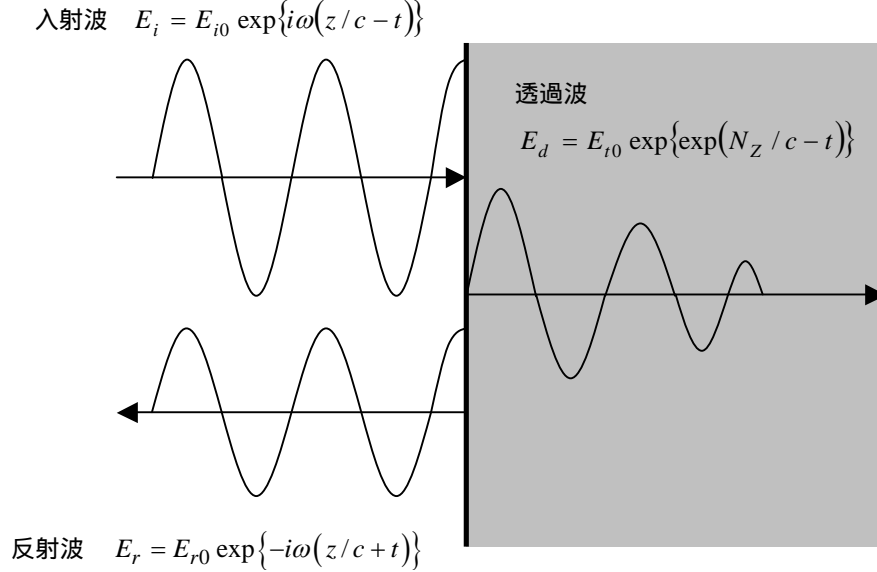


Fig. 3-1 垂直入射光の透過と反射

反射率も  $n$  と  $k$  を用いて表すことができ、Fig. 3-1 のように  $z$  方向に進む波が  $z=0$  に表面を持ち、 $z>0$  に存在する物質に垂直に入射したとすると、透過波  $E_t$  と反射波  $E_r$  の  $z=0$  における境界条件

$$E_t = E_i + E_r \quad (3-17)$$

$$\frac{dE_t}{dz} = \frac{dE_i}{dz} + \frac{dE_r}{dz} \quad (3-18)$$

より

$$\frac{E_r}{E_i} = \frac{1 - N}{1 + N} = \frac{n - 1 + ik}{n + 1 + ik} \quad (3-19)$$

を得ることが出来る。光強度は電場振動の二乗であるから、反射率  $R$  は

$$R = \left| \frac{1 - N}{1 + N} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (3-20)$$

と複素屈折率を用いて書くことが出来る。

半導体の吸収係数を求める最も一般的な方法は、薄膜または非常に薄くした材料を透過する光の強さ、表面で反射する光の強さを直接測定する方法である。吸収係数  $\alpha$ 、厚さ  $d$  を持つ平行板結晶に光が垂直入射した場合の透過率  $T_m$ 、反射率  $R_m$  は、干渉を無視して

$$T_m = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1-R^2 \exp(-2\alpha d)} \quad (3-21)$$

$$R_m = R\{1 + T_m \exp(-\alpha d)\} \quad (3-22)$$

で与えられる。ここで  $R$  は(3-20)式で与えられる半無限の厚さを持つ試料の反射率である。

測定した透過率  $T_m$ 、反射率  $R_m$  から吸収係数を求めるには、(3-21)、(3-22)式を用いて計算式で逆算する方法がとられているが、 $R$  が反射率測定などにより求められている場合には(3-21)式より解析的に容易に求めることが出来る。

価電子帯の最大と伝導帯の最小の間の基礎吸収端の強度は価電子帯の最大及び伝導帯の最小がブリルアンゾーンの同じ点で生じるかどうかにより、同じ波数ベクトルのバンド間遷移は直接と名づけられており、基礎吸収端が直接遷移であるものは直接吸収端を持つといわれる。そうでない場合吸収端は間接的と言われる。

### 3.1.2 実験系

光吸収測定（温度依存特性）に用いた測定系の概略図を Fig. 3-2 に示す。光源にハロゲンランプを用い、偏光素子で入射光を直線偏光させる。試料を透過した光は分光器を通して Ge フォトダイオード（HAMAMATSU：B6175-05）で受光した。試料はクライオスタット内にセットし、測定温度を変化させた。

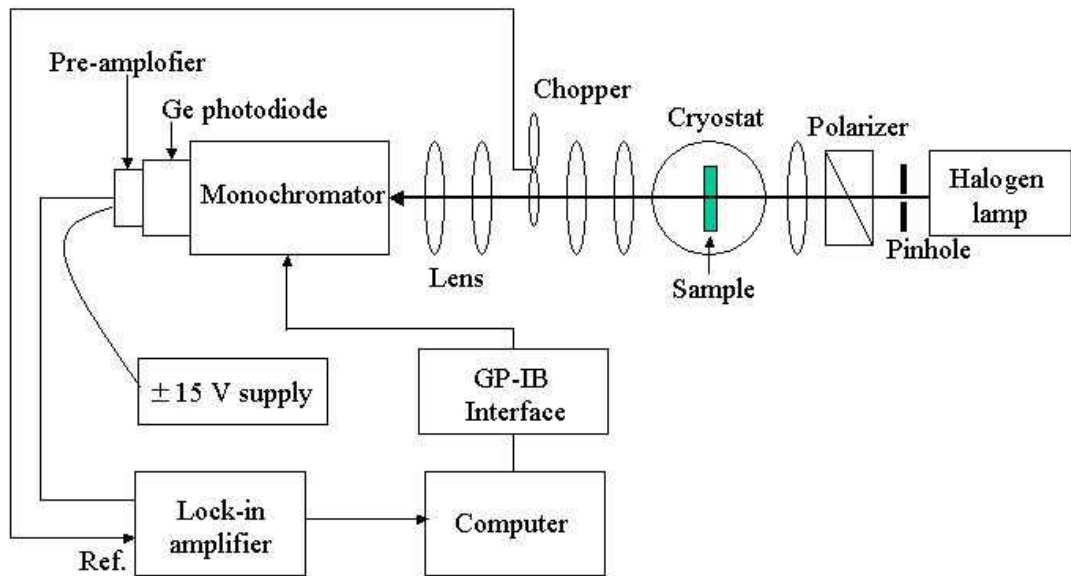


Fig. 3-2 光吸収測定装置

## 3.2 フォトルミネッセンス(PL)測定

### 3.2.1 フォトルミネッセンスについて

ルミネッセンスとは、なんらかの形のエネルギーをいったん吸収した物質（気体、液体、固体）がその逆過程として系から放出される放射、エネルギーを光放出の形で行う現象であり、その過程は、系の励起による非平衡状態の実現 準安定状態へのエネルギーの移動

光の放出という3つの過程にわけて考えることが出来る。励起方法によりいくつかのルミネッセンスに分類されるが、フォトルミネッセンス(PL, Photo Luminescence)法は、光によって励起を行うものを言う。

PL 測定には、いくつかの動機と目的があるが、発光材料としての応用のある物質に限らない対象、特に半導体材料においてフォトルミネッセンスをプローブとして、材料の表面、界面、不純物、欠陥などに関する知見を得るために行われる。

### 3.2.2 フォトルミネッセンスの基本原則

Fig. 3-3 に代表的なフォトルミネッセンスの過程を模式的に示す。

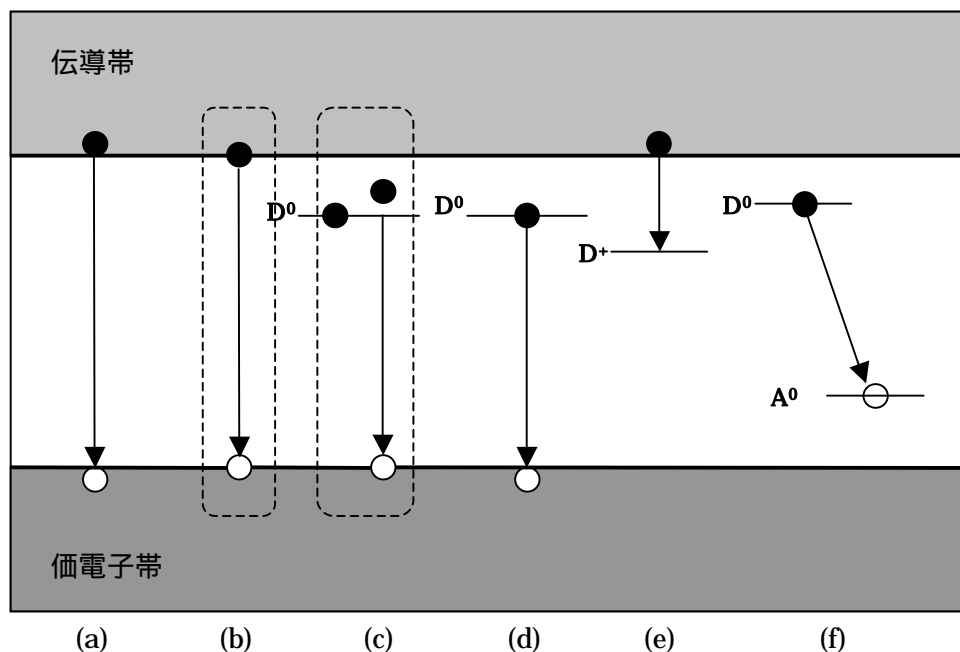


Fig.3-3 フォトルミネッセンスの種類

(a) 電子 - 正孔直接再結合

伝導帯の電子と価電子帯の正孔の直接再結合によるフォトルミネッセンス。

(b)自由励起子 (FE) 発光

伝導帯の電子と価電子帯の正孔がクーロン力により結合し、ペアとなったものが自由励起子 (free exciton:FE) であり、その再結合過程が自由励起子発光である。

(c)束縛励起子 (BE) 発光

不純物・欠陥準位に励起子が捕らえられた状態 (束縛励起子: bound exciton:BE) において、励起子が再結合する際の発光である。

(d)ドナー - 価電子帯遷移発光

ドナーに捕らえられた電子と価電子帯の正孔の発光。

(e) 伝導帯 - ドナー遷移発光

伝導帯の電子が空のドナー準位に捕らえられる際の発光。

(f)ドナー - アクセプターペア (DAP) 発光

ドナーに捕らえられた電子とアクセプターに捕らえられた正孔との再結合過程での発光。

それぞれの発光過程について詳しく説明する。

伝導帯の電子と価電子帯の正孔の直接再結合による(a)と、これらの電子と正孔が自由励起子となった状態での再結合過程の(b)では、励起子形成エネルギー分 ( $E_x$ ) だけ(b)の発光エネルギーの方が小さい。これらの発光では、電子、正孔、励起子が運動エネルギーを持つので、それを反映して発光帯形状  $I(h\nu)$  は高エネルギー側に裾を引く Maxwell-Boltzmann 型分布

$$I(h\nu) = (h\nu - E_0)^{1/2} \exp\{-(h\nu - E_0 / kT)\} \quad (3-23)$$

で与えられる。 $E_0$  は運動エネルギーが 0 の場合の発光遷移エネルギーである。(a)と(b)の発光はバンド端発光と呼ばれ、結晶固有の発光であり、発光エネルギーから結晶の組成を求めることが出来る。また、バンド端発光は結晶のライフタイムを反映しているので、その解析からライフタイムに影響を与えている結晶中の非発光センターや表面状態などを評価できる。

(c)~(f)は不純物・欠陥準位の関与した発光である。

(c)では中性のドナー準位に励起子が束縛されている場合を示したが、中性アクセプター準位、イオン化ドナー (アクセプター) 準位、そしてさらに GaP 中の窒素不純物のようにド

ナーやアクセプターにはならない等電子的トラップの場合もある。また、複数の励起子が捕らえられることもある。(c)では発光エネルギーが(b)と比べ励起子束縛エネルギー $E_{BX}$ だけ小さくなる。 $E_{BX}$ は不純物・欠陥の種類、荷電状態により異なる。イオン化エネルギーの約1/10程度であることが知られている(Haynes's rule)。BE発光では、励起子が不純物に局在化されるため運動エネルギーはなく、発光線はシャープになる。(特に浅い不純物によるBE発光は低温で非常に鋭い発光線となるので、不純物の区別が容易に行えるため、不純物分析によく利用される)

(d)での発光エネルギーは禁制帯幅エネルギーよりもドナーのイオン化エネルギー分だけ小さくなる。深いドナー準位の場合には(e)に示すように、伝導帯の電子が空のドナー準位に捕らえられる際の発光も観測される(伝導帯電子 - アクセプター - 正孔再結合、アクセプター - 電子 - 価電子帯正孔再結合も存在する)。これらの発光には自由キャリアが含まれるので、発光帯形状は(3-46)式のMaxwell-Boltzmann型となる。ただし深い準位の場合には、電子 格子相互作用のためフォノンサイドバンド全体としてガウス型の発光帯形状となる。

(f)のドナー - アクセプターペア(DAP)発光において、空間的に距離 $r$ だけ離れたドナーとアクセプターを考えると、ドナーに電子が、アクセプターに正孔がある励起状態から、これら電子と正孔が再結合し基底状態に移る際に放出する光のエネルギーは

$$h\nu = E_G - (E_D + E_A) + \frac{e^2}{\epsilon r} \quad (3-24)$$

で与えられる。ここで、 $E_G, E_D, E_A$  はそれぞれ、禁制帯幅エネルギー、アクセプターイオン化(活性化)エネルギー、ドナーイオン化(活性化)エネルギーであり、 $\frac{e^2}{\epsilon r}$  は静的誘電率である。右辺第3項は基底状態のイオン化したドナーおよびアクセプター間に働くクーロン力を表す。距離の大きいドナーアクセプターペアについては、ファンデルワールス力は完全に無視できるものとする。また、隣り合うペアの場合でも、この相互作用はかなり弱く、(3-24)式では考慮していない。ドナーとアクセプターの結晶格子の中で占める位置が決まっているとすると、 $r$ は連続した値を取り得ず、格子定数に関連したとびとびの値をとることになるため、放出される光エネルギーも不連続となり、スペクトルは多くの輝線から構成される(GaP, ZnSe, SiC, AlSb, BPなどでこのような発光が観測されている)。

ドナー - アクセプターペア発光は、必ず一連の輝線スペクトルとして出現する訳ではなく、通常のペア発光では $r$ が大きく、エネルギー差が分解できずに1本の広い半値幅を持つ発光バンドとして観測されることもある。しかしながらこの発光バンドもドナー - アクセプターペア発光のいくつかの特徴を持ち、他の遷移機構による発光バンドと区別することが出来る。

ドナー - アクセプターペア発光(ブロードバンド)の特徴をまとめる。

1)励起光強度を増すと高エネルギー側へスペクトルがシフトする。お互いの距離 $r$ が大きい

ペアは遷移確率が小さく、励起光強度を上げて電子、正孔濃度を増しても遷移頻度は増えずに飽和する。対して  $r$  の小さいペアは、電子、正孔濃度の増加とともに、遷移頻度を上げ、高エネルギー側の発光が相対的にその強度を上げる。

2) 温度上昇により、浅い準位からの電子、正孔のバンドへの熱的励起が生じて、発光強度が下がる。

3) 濃度の増加とともに発光バンドは高エネルギー側に移動する。ペアを形成する不純物濃度が増すと平均ペア間距離  $r$  が減少するため、(3-24)式よりバンドは高エネルギー側へと動く。このエネルギーシフトは比較的大きく、不純物準位のエネルギー差が接近しているドナーないしアクセプターの化学種の同定をしばしば誤らせる。

### 3.2.3 実験系

PL 測定の実験系を Fig.3-4 に示す。He-Cd Laser (波長 : 325 nm) と Ar+Laser (波長 : 488 nm) を励起光に用いた。励起光強度依存特性を行う際にはチョッパーとミラーの間に ND フィルターを入れ、励起光強度を調整した。試料表面より生じた発光はレンズにて集光され、分光器を通して Ge フォトダイオードで受光される。

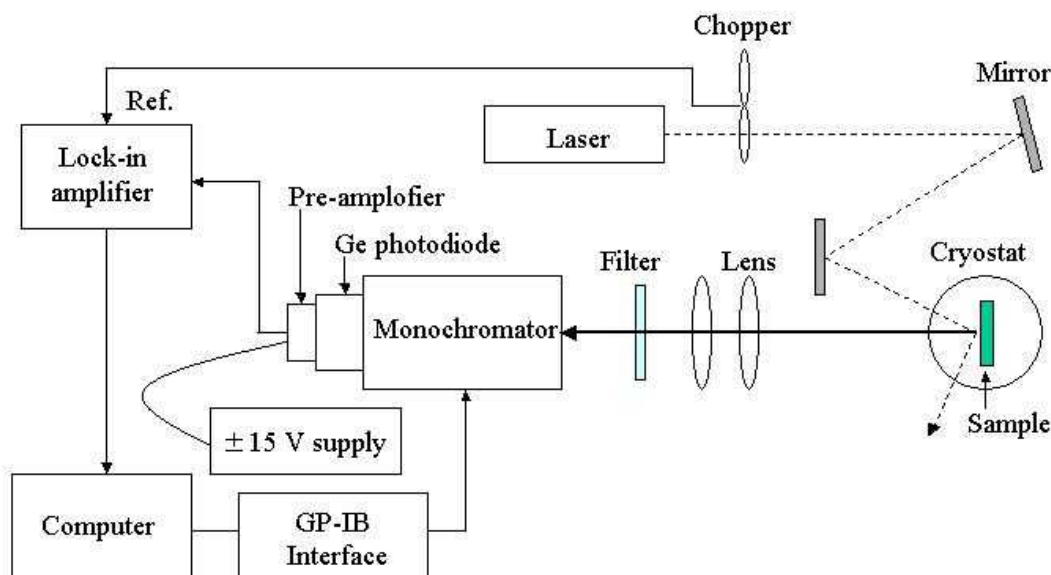


Fig. 3-4 PL 測定装置

### 3.3 分光エリプソメトリー(SE)測定

#### 3.3.1 分光エリプソメトリーについて

エリプソメトリー (Ellipsometry) は光学測定手法であり、基本的に試料からの反射光を測定している。エリプソメトリーの最大の特徴は、光反射による偏光状態の変化を測定することである。エリプソメトリーの呼び名は、反射光の偏光状態が一般に楕円 (elliptical) になることに由来している。エリプソメトリーの測定値は  $(\Delta, \Psi)$  であり、それぞれは p、s 偏光と呼ばれる偏光状態の位相差  $\Delta$  および振幅比  $\Psi$  を示す。光の波長を変化させて測定を行う分光エリプソメトリー (Spectroscopic Ellipsometry ; SE) では、 $(\Delta, \Psi)$  に対するスペクトルが測定される。分光エリプソメトリーでは、複素屈折率 ( $N=n-ik$ ) の屈折率  $n$  と消衰係数  $k$  を直接測定することが出来る。さらに、複素誘電率  $\varepsilon$  および光の吸収係数  $\alpha$  をそれぞれ  $\varepsilon = N^2$  及び  $\alpha = 4\pi k/\lambda$  の関係式から容易に求めることが出来るため、誘電率スペクトルを測定する上で優れた測定方法である。<sup>3)</sup> また、表面に敏感かつ非破壊な測定手段であることから、バルクや層構造物質の光学定数測定だけではなく、固体表面の状態変化や被膜物質の膜厚測定にも有用である。<sup>4)</sup>

本節ではエリプソメトリーについての測定原理<sup>3-9)</sup>、測定法について述べる。

#### 3.3.2 エリプソメトリーの基本原理

エリプソメトリーは入射光が試料表面で反射し、その反射の際に起こる偏光状態の変化を測定する。これにより試料表面の光学定数や物質に付着した薄膜の光学定数ならび膜厚を決定する方法である。

一般に光 (電磁波) がそれぞれ屈折率の異なる媒質 0 から 1 に入射するとき、その物質の境界面において光は Snell の法則に従い反射や屈折が生じる。このときの反射光及び屈折光は、境界面の反射率や吸収係数を反映して減衰や位相変化を受ける。エリプソメトリーは、この反射時に起こる偏

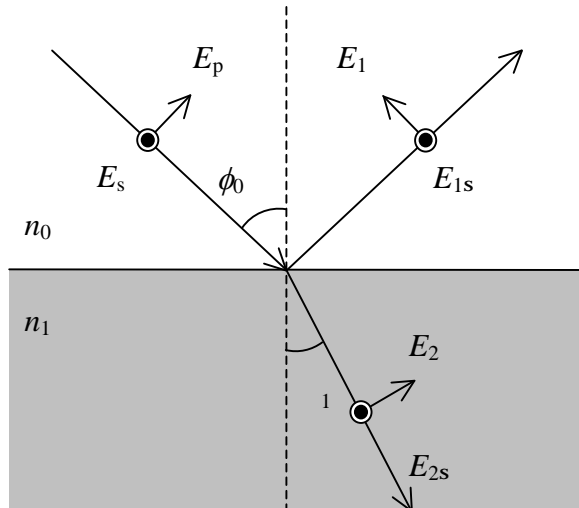


Fig. 3-5 測定モデル

光角と位相角の変化から試料 (媒質 1) の表面状態の高い感度を持つ。Fig. 3-5 のように入射角を  $\phi_0$ 、屈折角を  $\phi_1$ 、また入射光、反射光、屈折光をそれぞれ電界ベクトル  $E$ 、 $E_1$ 、 $E_2$  で表す。ここで、媒質 0 及び媒質 1 の複素屈折率をそれぞれ  $n_0$ 、 $n_1$  とし、各光の入射面に平行な偏光成分 (Z-X 成分) を p-成分 (入射面成分) 垂直な成分 (Y 成分) を s-成分 (垂直成分) で表すと、これらの成分についての反射率と透過率は次のように記述される。<sup>5)</sup>



$$n_0 \sin \phi_0 = n_1 \sin \phi_1 \quad (\text{Snell's Law}) \quad (3-25)$$

$$\frac{E_{rp}}{E_{ip}} = r_p = \frac{n_1 \cos \phi_0 - n_0 \cos \phi_1}{n_1 \cos \phi_0 + n_0 \cos \phi_1} \quad (3-26a)$$

$$\frac{E_{rs}}{E_{is}} = r_s = \frac{n_0 \cos \phi_0 + n_1 \cos \phi_1}{n_0 \cos \phi_0 - n_1 \cos \phi_1} \quad (3-26b)$$

$$\frac{E_{tp}}{E_{ip}} = t_p = \frac{2n_0 \cos \phi_0}{n_1 \cos \phi_0 + n_0 \cos \phi_1} \quad (3-26c)$$

$$\frac{E_{ts}}{E_{is}} = t_s = \frac{2n_0 \cos \phi_0}{n_0 \cos \phi_0 + n_1 \cos \phi_1} \quad (3-26d)$$

ここで媒質 1 が吸収体の場合、屈折率  $n_1$  は複素屈折率 ( $n+ik$ ) となり、Fresnel 係数も複素数になり Fresnel の反射係数、透過係数の p-成分 (入射面成分)、s-成分 (垂直成分) はそれぞれ  $r_p$ 、 $r_s$ 、 $t_p$ 、 $t_s$  である。

従って、複素反射率  $r$  は p-成分と、s-成分の振幅比  $\rho = r_p/r_s$  を位相差  $\Delta = \Delta_p - \Delta_s$  を用いて表すと、

$$r_p = R_p \exp(i\Delta_p) \quad (3-27a)$$

$$r_s = R_s \exp(i\Delta_s) \quad (3-27b)$$

よって反射率比  $\rho$  は次式のようになり、

$$\rho \equiv \frac{r_p}{r_s} = \left| \frac{R_p}{R_s} \right| \cdot e^{i(\Delta_p - \Delta_s)} = \tan \psi \cdot e^{i\Delta} \quad (3-28)$$

反射光は、偏光角  $\Psi$ 、位相角  $\Delta$  の変化を受ける。これら 2 つのパラメータによって、最終的に以下の式から試料(媒質 1)の光学定数である複素誘電率 ( $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ ) や複素屈折率 ( $N = n + ik$ ) を求めることができる。<sup>7)</sup>

(3-26a)式と(3-26b)式を(3-27)式に代入し変形すると、

$$\frac{n_1}{n_0} = \sin \phi_0 \left[ 1 + \left( \frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \tan^2 \phi_0 \right]^{1/2} \quad (3-29)$$

さらに変形し、媒質 1 の複素屈折率  $n_1$  は次のように表される。

$$n_1 = n_0 \tan \phi_0 \left[ 1 - \frac{4\rho}{(1 + \rho)^2} \sin^2 \phi_0 \right]^{1/2} \quad (3-30)$$

よって試料の複素誘電率を算出すると以下のように書き表せる。

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 = n_0^2 \sin^2 \phi_0 \cdot \left[ 1 + \frac{\tan^2 \phi_0 (\cos^2 2\psi - \sin^2 2\psi \sin^2 \Delta)}{(1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^2} \right] \quad (3-31a)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk = \frac{2n_0^2 \sin^2 \phi_0 \tan^2 \phi_0 \sin 2\psi \cos 2\psi \sin \Delta}{(1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^2} \quad (3-31b)$$

### 3.3.3 複素誘電率と他の光学定数との関係

複素誘電率を求めることにより、以下の光学定数も求めることが出来る。<sup>7)</sup>

複素屈折率 ( $N = n + ik$ )

$$n = \left\{ \frac{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} + \varepsilon_1}{2} \right\}^{1/2} \quad (3-32)$$

消衰係数  $k$

$$k = \left\{ \frac{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} - \varepsilon_1}{2} \right\}^{1/2} \quad (3-33)$$

吸収係数  $\alpha$

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (3-34)$$

反射率  $R$

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (3-35)$$

### 3.3.4 異方性媒質の測定

一般に媒質中を電磁波が伝播するとき電束密度ベクトル  $D$  と電界ベクトル  $E$  は、

$$D = \varepsilon E \quad (3-36)$$

出表され、誘電率  $\varepsilon$  は三次元では  $3 \times 3$  のテンソル量となる。非旋光性の媒質では  $\varepsilon$  は対称行列であり、適当な座標系をとれば次式のように表すことが出来る。<sup>10)</sup>

$$\begin{pmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (3-37)$$

このときの  $x, y, z$  軸を媒質の主軸という。等方性媒質では  $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = \varepsilon_{33}$  となるが、一軸性の異方性媒質では  $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} \neq \varepsilon_{33}$  となり異なる 2 つの、二軸性では  $\varepsilon_{11} \neq \varepsilon_{22} \neq \varepsilon_{33}$  となり 3 つの主誘

電率の値をもつことになる。

Fig. 3-5 において媒質 1 は等方性、媒質 2 が異方性の場合を考える。(3-37)式の形になるように媒質 2 の主軸を  $x, y, z$  軸に取る。

$$\varepsilon_x = \varepsilon_{11}, \quad \varepsilon_y = \varepsilon_{22}, \quad \varepsilon_z = \varepsilon_{33} \quad (3-38)$$

とすると、反射率は、(3-26)式同様に次のように表せる。<sup>11)</sup>

$$r_p^{xz} = \frac{\sqrt{\varepsilon_x \varepsilon_z} \cos \phi_1 - \sqrt{\varepsilon_0} \sqrt{\varepsilon_z - \varepsilon_0 \sin^2 \phi_1}}{\sqrt{\varepsilon_x \varepsilon_z} \cos \phi_1 + \sqrt{\varepsilon_0} \sqrt{\varepsilon_z - \varepsilon_0 \sin^2 \phi_1}} \quad (3-39a)$$

$$r_s^y = \frac{\sqrt{\varepsilon_0} \cos \phi_1 - \sqrt{\varepsilon_y - \varepsilon_0 \sin^2 \phi_1}}{\sqrt{\varepsilon_0} \cos \phi_1 + \sqrt{\varepsilon_y - \varepsilon_0 \sin^2 \phi_1}} \quad (3-39b)$$

ここで  $\varepsilon_0$  は媒質 1 の誘電率である。次に、実際にエリブソメトリーによる異方性誘電率の測定方法を述べる。

#### a. 一軸異方性

通常の結晶では、正方晶、六方晶、三方晶、および菱面体構造をとるものが 1 つの回転対称軸を持ち一軸異方性となる。ここでは、非旋光性の媒質のみを考えるものとする。

Fig. 3-5 において媒質 2 が一軸異方性媒質で回転対称軸である  $c$  軸を  $z$  軸にとりとする。すなわち、Fig. 3-4(a)に示す  $c$  軸と垂直 ( $E \perp c$ ) 方向の誘電率  $\varepsilon_x, \varepsilon_y$  を  $\varepsilon_o$ 、 $c$  軸と平行 ( $E \parallel c$ ) 方向の誘電率  $\varepsilon_z$  を  $\varepsilon_e$  とし、空気もしくは真空中の測定では  $\varepsilon_0=1$  とおけるので、

$$r_p^1 = \frac{\sqrt{\varepsilon_o \varepsilon_e} \cos \phi_1 - \sqrt{\varepsilon_e - \sin^2 \phi_1}}{\sqrt{\varepsilon_o \varepsilon_e} \cos \phi_1 + \sqrt{\varepsilon_e - \sin^2 \phi_1}} \quad (3-40a)$$

$$r_s^1 = \frac{\cos \phi_1 - \sqrt{\varepsilon_o - \sin^2 \phi_1}}{\cos \phi_1 + \sqrt{\varepsilon_o - \sin^2 \phi_1}} \quad (3-40b)$$

$c$  軸を  $x$  軸にとった場合、すなわち、 $c$  軸に平行な面で入射面も  $c$  軸に平行に測定する場合も同様に、

$$r_p^2 = \frac{\sqrt{\varepsilon_e \varepsilon_o} \cos \phi_1 - \sqrt{\varepsilon_o - \sin^2 \phi_1}}{\sqrt{\varepsilon_e \varepsilon_o} \cos \phi_1 + \sqrt{\varepsilon_o - \sin^2 \phi_1}} \quad (3-41a)$$

$$r_s^2 = \frac{\cos \phi_1 - \sqrt{\varepsilon_o - \sin^2 \phi_1}}{\cos \phi_1 + \sqrt{\varepsilon_o - \sin^2 \phi_1}} \quad (3-41b)$$

および、 $y$  軸にとった場合、すなわち、 $c$  軸に平行な面で入射面が  $c$  軸に垂直な場合は、

$$r_p^3 = \frac{\varepsilon_o \cos \phi_1 - \sqrt{\varepsilon_o - \sin^2 \phi_1}}{\varepsilon_o \cos \phi_1 + \sqrt{\varepsilon_o - \sin^2 \phi_1}} \quad (3-42a)$$

$$r_s^3 = \frac{\cos \phi_1 - \sqrt{\varepsilon_e - \sin^2 \phi_1}}{\cos \phi_1 + \sqrt{\varepsilon_e - \sin^2 \phi_1}} \quad (3-42b)$$

と表せる。これら 3 つの方向でそれぞれの反射率、(3-28)式による反射率比 $\rho$ が計算される。

これらの式から実際に 2 つの主誘電率 $\varepsilon_o$ ,  $\varepsilon_e$ を求める方法としては、このうちの最低 2 方向以上の反射率比 を測定し、式を解けばよいのだが、これらを解析的に解くことは大変困難であり、实际的でない。そこで、これら測定値を次式のごとく計算値との差をとり、誤差関数  $G$  が最小になるようにパラメータ  $A(=\varepsilon_{1o}, \varepsilon_{2o}, \varepsilon_{1e}, \varepsilon_{2e})$ を決定する。<sup>12)</sup>

$$G(A) = \sum_i \left\{ \text{Re}(\rho_i^{\text{exp}}) - \text{Re}(\rho_i^{\text{cal}}) \right\}^2 + \left\{ \text{Im}(\rho_i^{\text{exp}}) - \text{Im}(\rho_i^{\text{cal}}) \right\}^2 \quad (3-43)$$

式(3-41)は、未知パラメータ  $A$  の非線形関数で最小二乗形をなしているが、この最小二乗解を求めるために、線形近似した回帰計算<sup>13)</sup> をコンピュータを用いて計算する。

しかし、実際には、式(3-40)で表される資料の  $c$  軸と垂直な面を測定した場合( Fig. 3-6(a) )、式(3-28)と式(3-31)により計算される誘電率は一般の入射角では $\varepsilon_o$ に非常に近い値になる。<sup>14)</sup> 式(3-41)の  $c$  軸と平行な面で  $c$  軸が入射面に垂直な場合 ( Fig. 3-6(b) ) は $\varepsilon_e$ 、式(3-42)の平行な場合 ( Fig. 3-6(c) ) は $\varepsilon_o$ の近似値になる。

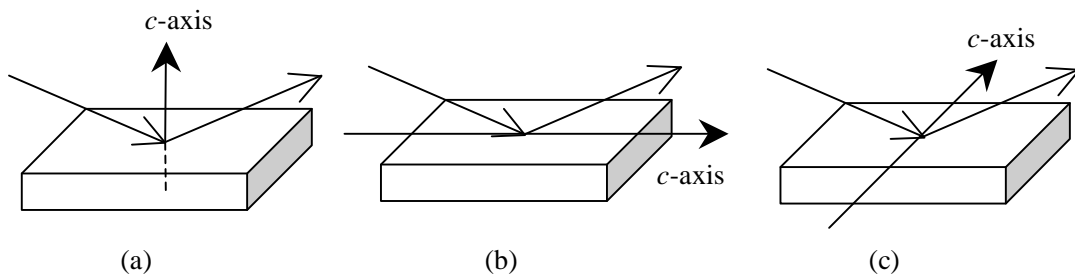


Fig. 3-6  $c$  軸と入射光の関係

また、 $c$  軸と平行な面で  $c$  軸が入射面となす角  $\alpha$  が一般角をとるとき、反射率は次のような  $2 \times 2$  の非対称行列で表現される。<sup>9)</sup>

$$\begin{pmatrix} E_{1p} \\ E_{1s} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{pp} & r_{ps} \\ r_{sp} & r_{ss} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_p \\ E_s \end{pmatrix} \quad (3-44)$$

$$r_{pp} = (F_1 G_4 + F_2 G_3) / (F_1 + F_2) \quad (3-45a)$$

$$r_{ps} = F_1 F_2 (G_2 - G_1) / (F_1 + F_2) \quad (3-45b)$$

$$r_{sp} = (G_4 - G_3) / (F_1 + F_2) \quad (3-45c)$$

$$r_{ss} = (F_1 G_1 + F_2 G_2) / (F_1 + F_2) \quad (3-45d)$$

ここで、

$$F_1 = J / (\sin^2 \phi_1 + J \cos \phi_1) \tan \alpha,$$

$$F_2 = \varepsilon_o^{0.5} \tan \alpha (I + \varepsilon_o^{0.5} \cos \phi_1) / (I \varepsilon_o^{0.5} \cos \phi_1 + J^2),$$

$$G_1 = (\cos \phi_1 - J) / (\cos \phi_1 + J),$$

$$G_2 = (\varepsilon_o^{0.5} \cos \phi_1 - I) / (\varepsilon_o^{0.5} \cos \phi_1 + I),$$

$$G_3 = (\varepsilon_o \cos \phi_1 - J) / (\varepsilon_o \cos \phi_1 + J),$$

$$G_4 = (I \varepsilon_o^{0.5} \cos \phi_2 - J^2) / (I \varepsilon_o^{0.5} \cos \phi_1 + J^2)$$

また、

$$I^2 = \varepsilon_o \varepsilon_e - \sin^2 \phi_1 (\varepsilon_o \sin^2 \alpha + \varepsilon_e \cos^2 \alpha),$$

$$J^2 = \varepsilon_o - \sin^2 \phi_1.$$

このような条件で測定した場合、観測される光学定数は(3-28)式の代わりに次式を用いたものとなる。

$$\frac{r_{pp} + r_{ps} \cdot \tan P}{r_{sp} + r_{ss} \cdot \tan P} \cdot \tan P = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} \quad (3-46)$$

$$\tan P = \left| \frac{E_s}{E_p} \right| \quad (3-47)$$

### 3.3.5 実験系

エリブソメトリーの測定は、消光法と光電測光法とに大別される。光電測光法はまた、回転検（偏）光子型と位相変調型に大別される。消去法は測定制度の点で優れているが、測定に時間がかかるという難点がある。このため、分光エリブソメトリーでは光電測光法、中でも回転検（偏）光子型が多く用いられている。<sup>5)</sup> 本研究でも、回転検（偏）光子型の分光エリブソメトリー測定装置を用いた。装置の概略図を Fig. 3-7 に示す。また、本研究に使用した SE 装置の仕様を Table 3-1 に示す。

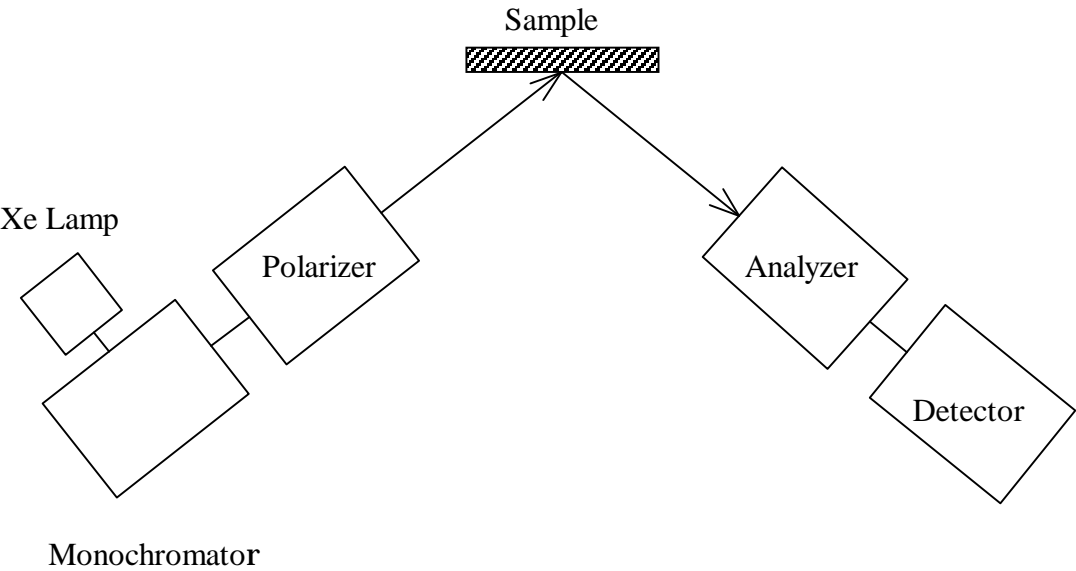


Fig. 3-7 SE 測定装置

Table 3-1 SE 装置の仕様

使用装置	(株)溝尻光学工業所製 DVA-36VW-A
方式	回転検光子型 波長可変(200-1100nm) 入射角可変
光源	Xe ランプ
偏光子、検光子	グランテーラプリズム
受光部	光電子増倍管、Si フォトダイオード

### 3.4 フォトリフレクタンス(PR)測定<sup>15)</sup>

#### 3.4.1 はじめに

変調法を利用した光学スペクトルの測定は、多くの半導体の特性を得るために用いられ、結晶内電子のエネルギー帯構造と光学スペクトルの詳しい対応づけに大いに役立っている。通常の光学スペクトルの正確なデータおよび、予想できるエネルギー帯構造についての理論的な解析の裏づけがあって初めて、この変調法の長所が生かされる。

電界変調法は、摂動として電界を用いて、Franz-Keldysh 効果による光学定数の変化を観測するものである。変調する電場が容易に制御でき、Franz-Keldysh 効果の理論に基づいて、観測量についての理論的背景が明らかで、解析結果からバンドギャップエネルギーだけでなく、バンドギャップの型の種類や遷移に関するバンド還元有効質量など、他の方法に比べて詳しい情報が得られる。

フォトリフレクタンス (PR) 法<sup>16)</sup>は、結晶にレーザーパルス照射することで外部から電界を加え、結晶からの光の反射スペクトルを測定するものである。結晶表面にポテンシャル障壁が存在し、電界の大部分がこの障壁にかかる場合、この実験には有効である。電界が十分に大きくなると、Franz-Keldysh 効果が現れ、これが反射スペクトルに変化を与える。一般的に PR スペクトルは線形的な誘電関数の3階微分スペクトルの形で表せることが知られている。バンド間遷移に対応して現れる反射スペクトルの強度を決めるのは、状態密度関数の形である。バンドギャップでは、状態密度関数は特異点となるので、エネルギーについての微分係数は非常に大きくなる。したがって、この点において状態密度関数を電界で変調すると、反射スペクトルの強度がそれに応じて大きく変化することになり、分解能と感度を上げることができる。

#### 3.4.2 原理

半導体に電場を印加したときに生じる現象には、シュタルク効果、Franz-Keldysh 効果などが主にあげられる<sup>17)</sup>。シュタルク効果は試料に高電界を印加したとき、原子や分子のエネルギー準位の縮退が解け、分裂する現象である。しかし、結晶に $10^7$  V/cm もの高電界を実際に印加するのは難しく、吸収係数がステップ関数状になることが予想されている<sup>18,19)</sup>が、バルク結晶ではまだ観測されていない。これより低い $10^5$  V/cm 程度の電界を試料に印加した際、吸収係数が低エネルギー側にシフトする現象は、Franz-Keldysh 効果と呼ばれている。これは電場により、電子の波動関数が禁制帯中に染み込みだし、そこに新たな状態密度を形成するためと理解されている<sup>20)</sup>。光吸収係数は良く知られているように次の式で表すことができる<sup>21)</sup>。

$$\alpha = \frac{4\pi^2 e^2}{ncm^2 \omega} \sum_i |p_{if}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (3-48)$$

ここで  $E_i$  と  $E_f$  は、それぞれ光子エネルギー  $\hbar\omega$  と相互作用している系の始状態  $i$  と終状態  $f$  のエネルギーである。 $n$  は屈折率、 $\hbar$  はプランク定数、 $c$  は光速、 $e$  と  $m$  は電子の電荷および質量を示す。始状態  $i$  から終状態  $f$  へ移る電子の運動量行列要素  $P_{if}$  は、許容遷移の場合次のように表すことができる<sup>22)</sup>。

$$P_{if} = \Phi(0)C_0\delta_{ki}\delta_{kf} \quad (3-49)$$

ここで  $C_0$  は、バンド端における周期的なブロッホ状態間の運動量行列要素を含み、波数  $k$  に依存せず、運動量の次元を有する定数である。デルタ関数は運動量保存を表す。 $\Phi(\mathbf{r})$  は、2粒子シュレディンガー方程式の解を表し、 $\mathbf{r}$  は電子とホール対の相対座標を示す。電子、ホール対が定電場  $F$  ( $Z$  方向) 中に存在する場合、 $\Phi(\mathbf{r})$  は次の式から得られる。

$$\left[ \frac{\hbar}{2\mu} \nabla^2 + |e|FZ + E \right] \Phi(\mathbf{r}) = 0 \quad (3-50)$$

ここで  $E$  は、それぞれバンド端から測定した電子とホールのエネルギーの和を示す。 $\mu$  は還元質量と呼ばれ、次の式で定義される。

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_0} + \frac{1}{m_h} \quad (3-51)$$

$m_0$  と  $m_h$  は、それぞれ伝導帯と価電子帯における電子とホールの有効質量である。式 (3-50) では、クーロン相互作用による電子、ホール対の束縛を含み、これは水素様原子のシュタルク効果を記述する。ここでは、電子、ホール対間のそのような束縛が存在しないバンド間遷移について考察する。

式 (3-50) の厳密解はエアリー関数  $A_i$  を用いて次のように記述される<sup>23)</sup>。

$$\Phi(\mathbf{r}) = A \frac{\exp\{i(k_x x + k_y y)\}}{2\pi\hbar} A_i(-\xi) \quad (3-52)$$

ここで、 $\xi$  は次のように表すことができる。

$$\xi = \left( Z + \frac{\varepsilon}{|e|F} \right) \left( \frac{2\mu F |e|}{\hbar^2} \right)^{1/3} \quad (3-53)$$

$$\varepsilon = E - \left( \frac{\hbar^2}{2\mu} \right) (k_x^2 + k_y^2) \quad (3-54)$$

規格化定数  $A$  は次の式で与えられる。

$$A = \frac{(2\mu)^{1/3}}{\pi^{1/2} (|e|F)^{1/6} \hbar^{2/3}} \quad (3-55)$$

また、エアリー関数  $A_i(\beta)$  は次の式で定義されている<sup>24)</sup>。



$$A_i(\beta) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \cos\left(\frac{1}{3}u^2 + u\beta\right) du \quad (3-56)$$

式 (3-52) より

$$\Phi(0) = \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{(|e|F)^{1/2}}{\pi^{1/2}\hbar\theta_F} A_i\left(-\frac{\varepsilon}{\hbar\theta_F}\right) \quad (3-57)$$

となることがわかる。ここで、

$$\theta_F^3 = \frac{e^2 F^2}{2\mu\hbar} \quad (3-58)$$

である。式 (3-48) で、和を積分に、またスピンを考慮して 2 をかける。すると、式 (3-48) (3-49) (3-57) より、定電場が存在する場合の光吸収係数 (許容遷移) は次の式で与えられる。

$$\alpha = R\theta_F^{1/2} \int_{(\omega_1 - \omega)/\theta_F}^{\infty} |A_i(t)|^2 dt \quad (3-59)$$

$$R = \frac{2e^2 C_0^2}{\hbar\omega c n m^2} \left(\frac{2\mu}{\hbar}\right)^{3/2} \quad (3-60)$$

ここで、 $\hbar\omega$  はエネルギーギャップ値を示す。エアリー関数は微分方程式

$$\frac{d^2 A_i(t)}{dt^2} = t A_i(t) \quad (3-61)$$

を満たすため、式 (5.12) の積分は次のようになる。

$$\int_{\beta}^{\infty} |A_i(t)|^2 dt = -\beta |A_i(\beta)|^2 + |A_i'(\beta)|^2 \quad (3-62)$$

ここで、プライム ( ' ) は変数による微分を示す。したがって、電場が存在する場合の許容遷移における吸収係数は、次の式で与えられる<sup>20)</sup>。

$$\alpha(\omega, F) = R\theta_F^{1/2} \left[ A_i'^2(\eta) - \eta A_i(\eta) \right] \quad (3-63)$$

$$\eta = \frac{\omega_1 - \omega}{\theta_F} \quad (3-64)$$

### 3.4.3 複素誘電率の電場効果

光吸収係数の電場効果は、D. E. Aspnes によって複素誘電率の電場効果へと拡張された<sup>24)</sup>。吸収係数の変化  $\Delta\alpha(\omega, F) = \alpha(\omega, F) - \alpha(\omega, 0)$  は、複素誘電率の虚部の変化  $\Delta\varepsilon_2(\omega, F) = \varepsilon_2(\omega, F) - \varepsilon_2(\omega, 0)$  として表現される。ここで、次式で定義されるエレクトロ・オプティカル関数を導入する。

$$F(\eta) = \frac{N^2}{\pi} \left\{ A_i'^2(\eta) - \eta A_i^2(\eta) \right\} - (-\eta)^{-1/2} u(-\eta) \quad (3-65)$$

$$G(\eta) = \frac{N^2}{\pi} \left\{ A_i'(\eta) B_i'(\eta) - \eta A_i(\eta) B_i(\eta) \right\} - \eta^{1/2} u(\eta) \quad (3-66)$$

$N$  は規格化定数、 $B_i(\eta)$  は式 (3-61) の発散解である。また、 $u(\eta)$  はステップ関数を表す。これらの関数を使うと、複素誘電率の電場効果は次のように表すことができる。

$$\Delta\varepsilon(\omega, F) = \frac{B\theta^{1/2}}{\omega^2} [G(\eta) + iF(\eta)] \quad (3-67)$$

ここで、

$$B = n\omega R = \frac{2e^2 C_0^2}{m^2 c \hbar} \left( \frac{8\mu_x \mu_y \mu_z}{\hbar^2} \right)^{1/2} \quad (3-68)$$

である。 $M_0 \sim M_3$  型のすべての臨界点に対して、 $\Delta\varepsilon_1$ 、 $\Delta\varepsilon_2$  スペクトルが報告されている<sup>25)</sup>。

フォトリフレクタンスでは、電場による反射率の変化  $\Delta R/R$  を測定する。

$$\frac{\Delta R}{R} = \alpha(\omega) \Delta\varepsilon_1 + \beta(\omega) \Delta\varepsilon_2 \quad (3-69)$$

ここで  $\alpha$  と  $\beta$  はセラフィン係数と呼ばれ、変調の加えられていない複素誘電率から計算される。式 (3-67) では、完全にポラロリックなバンドを仮定したものであるが、任意のバンド  $E_{cv}(k)$  に対する誘電率の電場効果も次のようにテンソルを用いて表示することができる<sup>26)</sup>。

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon^{ij}(E, \Gamma, F) &\cong \frac{4\pi e^2 \hbar^2 P_{vc}^i P_{cv}^j}{m^2 E^2} \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{BZ} d^3k \int_0^\infty ds e^{-\Gamma s} e^{iEs} \\ &\times \left[ \exp \left\{ -i \int_{-s/2}^{s/2} ds' E_{cv}(k - eFs') \right\} - \exp \{ -iE_{cv}(k)s \} \right] \end{aligned} \quad (3-70)$$

$$\begin{aligned} &\cong \frac{4\pi e^2 \hbar^2 P_{vc}^i P_{cv}^j}{m^2 E^2} \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{BZ} d^3k \int_0^\infty ds e^{-\Gamma s} \\ &\times \exp \{ i(E - E_{cv}(k)s) \} \left[ \exp \left\{ -i(\hbar\Omega(k))^3 s^3/3 \right\} - 1 \right] \end{aligned} \quad (3-71)$$

式 (3-71) は、局所的にパラボリックなバンドの場合に対応しているが、完全にパラボリックなバンドの場合には式 (3-71) は式 (3-67) になる。ここで、 $\hbar\Omega$  は

$$(\hbar\Omega)^3 = \left[ e^2 (F \nabla_k)^2 \frac{E_{cv}(k)}{8} \right] = \frac{(\hbar\theta)^3}{4} \quad (3-72)$$

と表せる。また、 $\Gamma$  は、ライフタイムブロードニング係数である。印加電圧が十分に小さく、これら 2 つのパラメータの間に  $|\hbar\Omega| \ll \Gamma/3$  の関係が成り立つときには、式 (3-71) は次のように簡単に記述できる。

$$\begin{aligned} \Delta^{ij}(E, \Gamma, F) &= \frac{8\pi^2 e^2 \hbar^2 P_{vc}^i P_{cv}^j}{m^2 E^2} \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{BZ} d^3k \frac{(\hbar\Omega)^3}{(E_{cv}(k) - E - i\Gamma)^4} \\ &= \frac{(\hbar\Omega)^3}{3E^2} \left( \frac{1}{\mu} \right)^{kl} \frac{\partial^3}{\partial^3 E} \left\{ E^2 \varepsilon^{ij}(E, \Gamma) \right\} \\ &= \frac{e^2 \hbar^2 F^k F^l}{24E^2} \left( \frac{1}{\mu} \right)^{kl} \frac{\partial^3}{\partial^3 E} \left\{ E^2 \varepsilon^{ij}(E, \Gamma) \right\} \end{aligned} \quad (3-73)$$

この式は定電場による誘電率の変化分  $\Delta\varepsilon$  が、外場のない誘電率  $\varepsilon$  のエネルギー  $E$  による 3 階微分で表されることを示している。また、その振幅は電界の 2 乗に比例する。前にも述べたように PR スペクトルが急峻であるのは、誘電率の 3 階微分に相当しているからである。

### 3.4.4 実験系

PR 測定系を Fig. 3-8 に示す。光源としてハロゲンランプを使用した。試料の前に偏光板を置き、 $c$  軸に対して垂直方向と平行方向に偏光した光が入射できるようにした。ハロゲンランプの光はレンズにて集光され、偏光板を通り、試料表面に入射する。試料表面からの反射光はフィルターを通り、分光器で分光される。その光はゲルマニウムフォトダイオードにて電気信号に変換され、ロックインアンプに入力される。

一方、試料にパルス照射するレーザのチョッピング周波数は、ロックインアンプの参照信号として入力される。こうして、試料にパルス照射されるレーザのチョッピング周波数に同期した信号が検出される。

ロックインアンプからの信号と分光器の波長スキャンはコンピュータによって記録、制御され、測定はオートマチックに行われる。

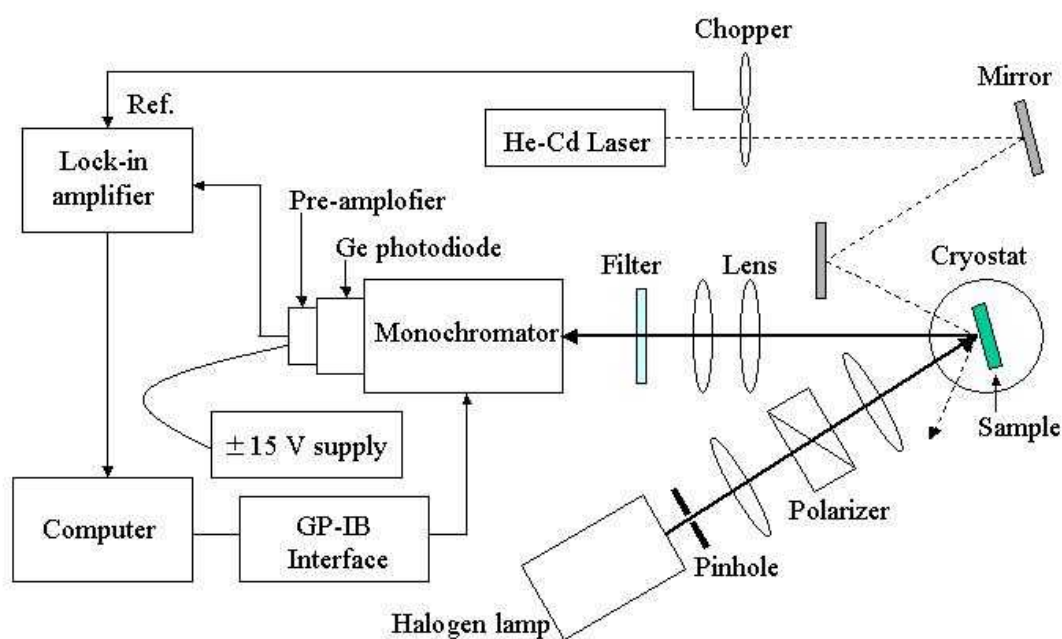


Fig. 3-8 PR 測定装置

### 3.5 標準臨界点(SCP)モデル解析

#### 3.5.1 標準臨界点モデル

SCP は M. Cardona 等の提唱するモデルで、このモデルにおいて複素誘電率  $\varepsilon(E)$  は、以下の式で表される<sup>27)</sup>。

$$\varepsilon(E) = \sum_{j=1}^N \left[ C_j - A_j e^{i\phi_j} (E - E_{gj} + i\Gamma_j)^{n_j} \right] \quad (3-74)$$

式(3-74)において、各パラメータは以下のようにになっている。

$A_j$  : 強度パラメータ

$\phi_j$  : エキシトン位相角

$E_{gj}$  : 臨界点エネルギー

$\Gamma_j$  : ブロードニングパラメータ

また、指数  $n$  を変化させることにより、臨界点の型は以下のように決まる。

$n = -1/2$  : 1 次元臨界点

$n = 0$  : 2 次元臨界点

$n = 1/2$  : 3 次元臨界点

$n = -1$  : 離散励起子

ここで、指数  $n$  が 0 のとき、式(3-74)は次のように表せる。

$$\varepsilon(E) = C_j e^{i\phi_j} \ln(E - E_{gj} + i\Gamma_j) \quad (3-75)$$

PR や ER 等の変調スペクトルは、誘電率スペクトルの 3 階微分で表せることが知られている。式(3-74)と式(3-75)の 3 階微分形は、それぞれ以下になる。

$$\frac{d^3 \varepsilon(E)}{dE^3} = \begin{cases} -2A_j e^{i\phi_j} (E - E_{gj} + i\Gamma_j)^{-3} & (n = 0) \\ -n(n-1)(n-2)A_j e^{i\phi_j} (E - E_{gj} + i\Gamma_j)^{n-3} & (n \neq 0) \end{cases} \quad (3-76)$$

反射率の変化分( $\Delta R/R$ )における臨界点は、式(3-76)の実数部

$$\frac{\Delta R}{R} = \text{Re} \left[ -C_j e^{i\phi_j} (E - E_{gj} + i\Gamma_j)^{-n_j} \right] \quad (3-77)$$

で表すことができる。ここで、 $n=0$  は 2 次元臨界点、 $n=2.5$  は 3 次元臨界点、 $n=2$  は離散励起子モデルである。

## 3.6 モデル誘電関数(MDF)理論解析

### 3.6.1 モデル誘電関数理論

バンド間遷移領域での結晶の光学的性質は、その結晶のバンド構造と密接に関連している。バンド構造と複素誘電率の虚部  $\varepsilon_2(E)$  の関係は次のように与えられる。

$$\varepsilon_2(E) = \frac{4e^2 \hbar^2}{\pi \mu^2 E^2} \int dk |P_{cv}(k)|^2 \delta[E_c(k) - E_v(k) - E] \quad (3-78)$$

ここで、 $\mu$  は電子-正孔の結合状態密度質量、ディラックの  $\delta$  関数は入射光のエネルギー  $E = \hbar\omega$  での荷電子帯  $E_v(k)$  と伝導帯  $E_c(k)$  との結合スペクトル状態密度に対応し、 $P_{cv}(k)$  は荷電子帯-伝導帯間遷移の運動量行列要素、積分の範囲は第 1 ブリルアン領域内である。

モデル誘電関数(MDF)理論によれば、式(3-52)は簡単に次のように書き換えられる。

$$\varepsilon_2(E) = \sum_{s=1}^M \frac{4e^2 \hbar^2}{\pi (\mu^s)^2 E^2} |P_{cv}^s(k)|^2 J_{cv}^s(E) \quad (3-79)$$

ここで  $J_{cv}^s(E)$  は  $s$  番目の臨界点の結合状態密度関数である。これらの式から  $\varepsilon_2(E)$  を求め、クラマース-クローニッヒ変換から  $\varepsilon_1(E)$  が求められる。続いて、 $E_0$ 、 $E_1$ 、 $E_2$  の各ギャップの臨界点についての和をとり、これらの寄与分を合わせることで、広いエネルギー範囲にわたっての  $\varepsilon(E)$  スペクトルを得ることができる。

このモデルは、既に  $\text{III-V}$  族を含む多くの半導体で実験結果をよく説明し、その有効性が示されている。

### 3.6.2 $E_0$ ギャップ

ウルツ鉱構造の半導体において、 $E_0$  ギャップは  $\Gamma$  点で起きて 3 次元(3D)  $M_0$  型の臨界点構造を有する。カルコパイライト構造においても同様であると考えられる。 $\Gamma$  点における伝導帯と価電子帯を二次曲線で仮定し、クラマース-クローニッヒ変換を行う事で、バンドギャップからの複素誘電率  $\varepsilon(E)$  への寄与分が得られる<sup>8)</sup>。

$$\varepsilon(E) = \sum_{\alpha=A,B,C} A_{0\alpha} E_{0\alpha}^{-1.5} f(\chi_{0\alpha}) \quad (3-80)$$

$$A_{0\alpha} = \frac{4}{3} \left( \frac{3}{2} \mu_{0\alpha} \right)^{1.5} P_{0\alpha}^2 \quad (3-81)$$

$$f(\chi_{0\alpha}) = \chi_{0\alpha}^{-2} \left[ 2 - (1 + \chi_{0\alpha})^{0.5} - (1 - \chi_{0\alpha})^{0.5} \right] \quad (3-82)$$

$$\chi_{0\alpha} = \frac{E + i\Gamma}{E_{0\alpha}} \quad (3-83)$$

ここで、 $\mu_{0\alpha}$  は結合状態密度質量  $P_{0\alpha}$  は運動量行列要素、 $A_{0\alpha}$  および  $\Gamma$  はそれぞれ  $E_{0\alpha}$  遷移にお

ける強度パラメータ、ダンピングエネルギーである。

### 3.6.3 $E_n$ ギャップ

カルコパイライト構造を有する半導体において、 $E_0$  ギャップよりも深い準位に存在するギャップについては、バンド構造の詳細は不明である。このため、 $J_{cv}$  の形を明確に特定することはできず、これらの臨界点からの誘電率への寄与としては、ダンプト・ハーモニック・オシレータ(DHO)を仮定している<sup>8)</sup>。

$$\varepsilon(E) = \frac{C}{(1 - \chi_2^2) - i\chi_2^2\gamma} \quad (3-84)$$

$$\chi_2 = \frac{E}{E_g} \quad (3-85)$$

ここで、 $C$  は強度パラメータ、 $\gamma$  はダンピングパラメータである。

モデル誘電関数では、以上の臨界点からの寄与と和として誘電率分散を説明する。さらに高エネルギー側に存在する臨界点からの誘電率分散への寄与は、 $\varepsilon_{1\infty}$  という定数項を  $\varepsilon_1$  に加えることで補っている。

## 参考文献

- 1) 河東田 隆, 半導体評価技術, 産業図書 (1991).
- 2) E. Matatagui, A. G. Thompson, and M. Cardona, Phys. Rev. **176**, 950 (1968).
- 3) 藤原 祐之, 分光エリブソメトリー, 丸善 (2003).
- 4) 川端 州一, 応用物理 **57**, 1868 (1988).
- 5) 安達 定雄, 応用物理 **62**, 1197 (1993).
- 6) 株式会社溝尻光学工業所, 自動エリブソメータ DVA-36VW-A 本体機構部取扱説明書.
- 7) Sadao Adachi, *Optical properties of crystalline and amorphous semiconductors : materials and fundamental principles* (Kluwer Academic Publishers, Boston) (1999).
- 8) R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light* (North Holland, Amsterdam) (1977).
- 9) Harland G. Tompkins, *A User's Guide to ellipsometry* (Academic Press, Boston) (1993).
- 10) 細野 敏夫, 電磁波工学の基礎, 昭晃堂 (1980).
- 11) R. H. W. Graves, J. Opt. Soc. Am. **59**, 1225 (1969).
- 12) S. Logothetidis, M. Cardona, P. Lautenschlager, and M. Garriga, Phys. Rev. B **34**, 2458 (1989).
- 13) 渡辺力, 名取亮, 小国力, Fortran77 による数値計算ソフトウェア, 丸善 15 章 (1989).
- 14) D. J. De Smet, J. Appl. Phys. **76**, 2571 (1994).
- 15) 尾崎 俊二: 修士学位論文 “ 分光エリブソメータによる化合物半導体の光学特性解析 ” (1995).
- 16) E. Y. Wang, W. A. Albers , Jr., and C. E. Bleil, in - *Semiconducting Compounds, 1967 International Conference*, edited by D. G. Thomas (W. A. Benjamin, Inc, New York, 1967), p.136.
- 17) 塩谷 繁雄, 豊沢 豊, 国府田 隆夫, 柊 元宏, 光物性ハンドブック p.441.
- 18) J. Callaway, Phys. Rev. **130**, 549 (1963).
- 19) J. Callaway, Phys. Rev. **134**, A998 (1963).
- 20) K. Tharmalingam, Phys. Rev. **130**, 2204 (1963).
- 21) J. Bardeen, F. J. Blatt, and L. H. Hall, in *Photoconductivity Conference* (John Wiley Sonc, Inc, New York, 1956), p146.
- 22) R. J. Elliott, Phys. Rev. **108**, 1384 (1957).
- 23) L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics* (Pergamon Press Inc., New York, 1959).
- 24) D. E. Aspnes, Phys. Rev. **153**, 972 (1967).
- 25) Y. Hamakawa, P. Handler, and F. A. Germano, Phys. Rev. **167**, 709 (1968).
- 26) D. E. Aspnes, in *Handbook of Semiconductors* edited by M. Balkanski, Vol.2, Ch. 4A, (North-Holland 1980).
- 27) P. Lautenschlager, M. Garriga, L. Vina, and M. Cardona, Phys. Rev. B **36**, 4821 (1987).



## 第 4 章 試料の作製

---

### 4.1 結晶成長

#### 4.1.1 結晶成長法

結晶はいろいろな状態の物質から成長する。融液成長、気相成長、溶液成長などが主なものであり、それぞれ輸送過程や界面の性質に特徴がある。融液からの結晶成長には、分解融液しない液相からの育成を示すもので、単一成分や状態図上で単一の融点をもつ液相から大型結晶を育成する代表的な育成ルートである。工業的なシリコン単結晶の引き上げ成長などもこれにあたる。この方法には、チョクラルスキー法（溶液引き上げ法）、ブリッジマン ストックバーガー（Bridgman-Stockbarger）法、ゾーンメルト（帯溶液）移動法などが主である。<sup>1)</sup>

三元化合物の結晶成長とはいってもその作製方法は特別なものではなく、 $\text{A-B}$  族化合物や  $\text{A-B-C}$  族化合物の作製に用いられている従来の方法がそのまま利用されており、

（１）融液からの固化による方法（自然冷却法、ブリッジマン法、チョクラルスキー法）

（２）溶液から析出させる方法（溶液成長法、ヒーター移動法（THM））

（３）気相による方法（ヨウ素による化学輸送法）

に分類することができる。また、（２）および（３）の応用としての液相エピタキシャル法および気相エピタキシャル法はこれらの化合物の薄膜の成長法として近年急速に多用されるようになっている。<sup>2)</sup>

#### 4.1.2 垂直ブリッジマン炉による結晶成長

本研究では、温度勾配のついた炉の中で、アンブル内で溶融した融液を徐々に下げることで単結晶を育成する垂直ブリッジマン法での結晶成長を行った。

今回、結晶成長に用いた垂直ブリッジマン炉（電気炉）は、アルミナの炉心管を熱源として、その周りにカンタル線を巻いた電気炉である。この電気炉は、両端の温度が中央部に対して極端に下がらないように、炉心管にカンタル線を巻く際に、両端の部分が中央部に比べて密になるようにしてある。なお、このときに疎の部分と密の部分との巻き方の差が極端にならないようにした。さらにこの炉は、対流によって上部の温度が高くないように、下部の方が密になるようカンタル線を巻いてある。

こうして巻いた炉心管の周りに、温度制御用の熱電対を石英管に入れて取り付け、保温性を高めるためにアルミナセメントを塗った。この周りをグラスウールで埋め、さらにこの周りを金属板でカバーしてある。温度制御には、温度コントローラを用いている。カンタル線の巻き方により設けた温度勾配により、アンブル内の融液に対流が起こり、攪拌が起こって良く混ざり合うようにしてある。電気炉の概略図と炉内の温度勾配を Fig. 4-1 に示す。

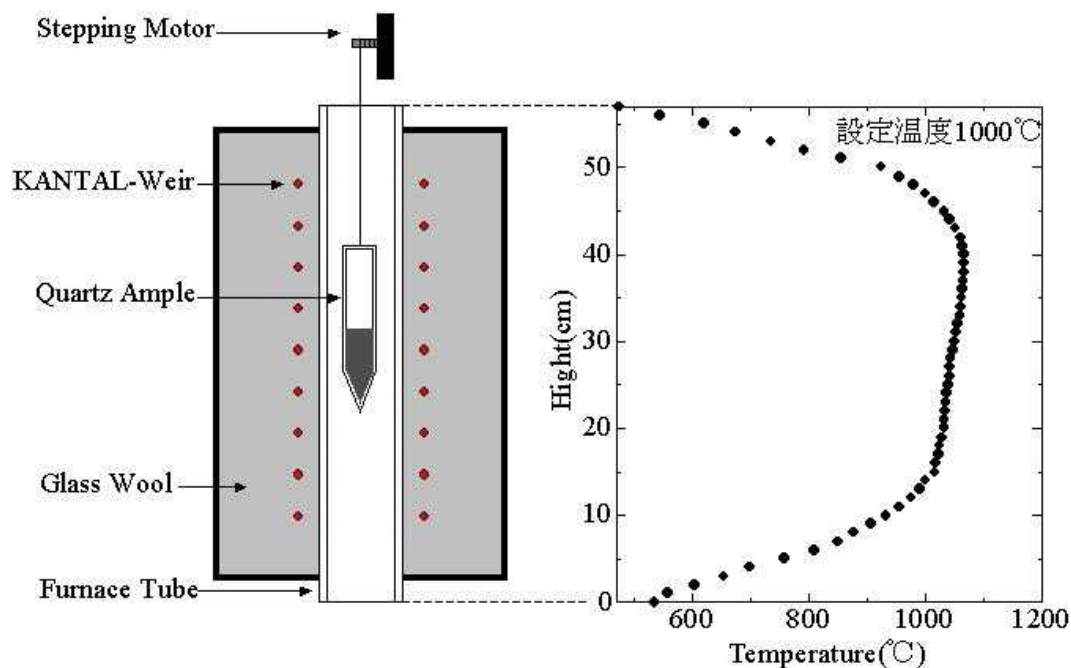


Fig. 4-1 垂直ブリッジマン炉の概略図と温度分布

#### 4.1.3 温度コントローラのPID制御

温度コントローラ KP1000 (株式会社チノー) は、最も一般的な制御アルゴリズムである PID 制御を行っている。PID 制御とは、P (比例) 動作、I (積分) 動作、D (微分) 動作の 3 つの動作を複合させたアルゴリズムである。この温度コントローラには任意の温度に対して、最も適切な PID 定数を算出するオートチューニングという機能がある。Fig. 4-2 に設定温度を 100 から 800 まで変化させ、オートチューニングを行った結果を示す。図より、温度によって PID 定数は大きく変動することが分かる。試しに 100 用、800 用に算出した 2 通りの PID 定数を使って、800 で温度を一定とする動作を行った。その結果、800 用の PID 定数を用いた場合では、誤差  $\pm 0.1$  と非常に安定していたのに対し、100 用では  $\pm 0.5$  と大きく変動した。良質な結晶を得るためには、できる限り正確な制御が必要となるため、結晶を成長させる前には必ず PID 定数のオートチューニングを行うべきである。また、PID 定数は 16 種類の温度に対して保存でき、プログラムパターンの各ステップに割り当てることができる。

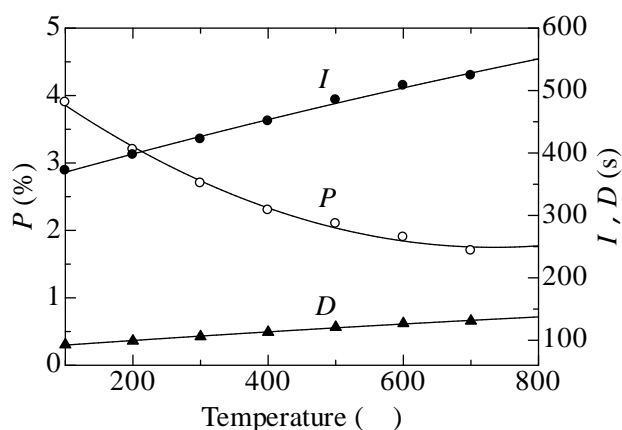


Fig. 4-2 PID 定数

## 4.2 試料の作製

### 4.2.1 石英管の処理法及びアンプルの作製手順

石英管の処理法は以下の通りである。

1. 内径約 5.5 mm、肉厚約 1.0 mm の石英管の先端を円錐状にガスバーナーで加工。
2. 加工した石英管をトリクロロエチレン、アセトン、メタノール、脱イオン水、メタノールの順番でおのおの 15 分間超音波脱脂洗浄。
3. 王水（塩酸：硝酸 = 3：1）で洗浄。<sup>3)</sup>
4. 純水リンス。
5. フッ硝酸（フッ酸：硝酸 = 1：9）エッチング。
6. 純水リンス。
7. メタノール脱水。
8. 空焼き。
9. 石英管と試料との反応を防ぐために石英管内にカーボンコートを施す。
10. カーボンコートを施した後、未反応物質を除去するため、トリクロロエチレン、アセトン、メタノールによる超音波洗浄を行う。この手順については 4.2.2 にて説明。
11. 超音波洗浄後、脱イオン水で洗い、十分乾燥。
12. ディフュージョンポンプ(DP)で真空引きをしながらガスバーナーでアニール。
13. 化学量論的に秤量した試料を有機溶媒にて洗浄し、エッチング（In...塩酸：エタノール = 1：10 30 秒間、Ag, Se はそのまま使用）した後に石英管内に入れ、 $\sim 10^{-6}$  Torr で真空封入。

### 4.2.2 カーボンコートの手順

- ・ 三方コックを用いて一方をアンプル用の石英管に、一方をロータリーポンプに、もう一方をアセトンに入れた容器につないだ。
- ・ 1000 に設定した電気炉に石英アンプルを設置した。
- ・ 三方コックをポンプと石英アンプルがつながるようにして、石英管内を真空引きした。
- ・ 石英管内が真空に引けたら、アセトンの容器と石英管がつながるようにして三方コックをひねり、気化したアセトンを石英管内に飛ばした。
- ・ アセトンの揮発性により電気炉の熱で分解させることで、カーボンのみをコーティングさせた。
- ・ 中が透けて見えなくなる程度まで（特に試料を入れる先端部）石英アンプルをむらなくカーボンコートをした。

### 4.2.3 結晶成長の手順

4.2.1 のような手順にて用意したアンプルを電気炉内に吊るし、1 時間 50 のペースで温度を上昇させる。それぞれの元素の融点では十分に溶解させるために、その温度を 12 時間以上保持させた。最高温度においても十分に攪拌させるために 24 時間この温度を保持した。次に、炉内の温度を 850 に設定し、温度が安定した後、ステッピングモーターのスイッチを入れ、徐々にアンプルを降下させることで試料の徐冷を行った。結晶成長のスピードは、~1.0 cm/day である。Fig. 4-3 に AgInSe<sub>2</sub> の結晶成長の温度設定を示す。なお、各元素の融点は、Ag : 962 、In : 156 、Se : 220 である。

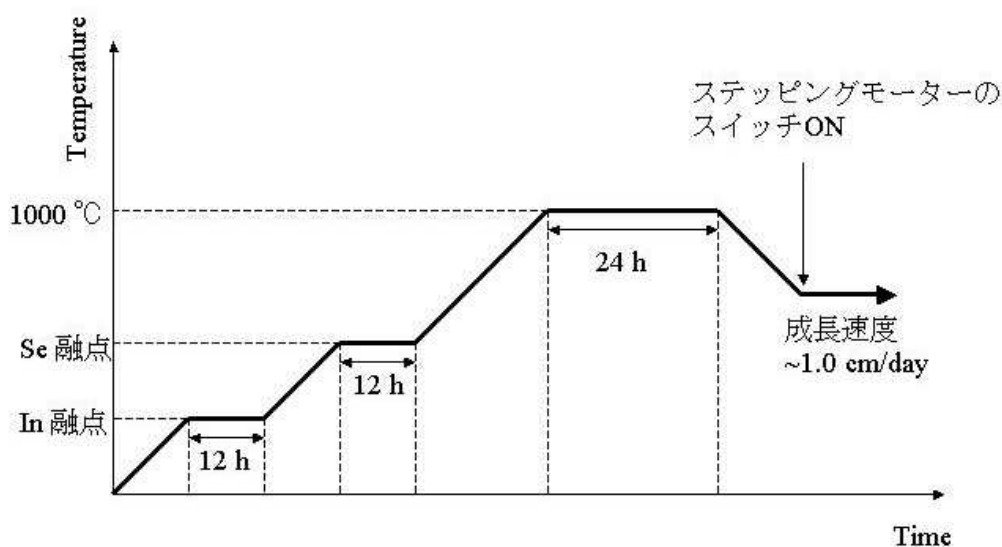


Fig. 4-3 結晶成長の温度設定

## 4.3 試料の表面処理

### 4.3.1 試料の表面状態と光学測定

作製した試料の評価に用いる分光エリプソメータなどの測定装置は、試料の表面状態に非常に敏感であり、表面酸化膜やミクロな凹凸によってスペクトルに影響が出る。また、各光学測定においても、光の反射や透過を利用した測定であることから、フラットな試料の表面状態が要求される。以下に本研究で行った処理について述べる。

### 4.3.2 鏡面研磨

鏡面研磨の手順を以下に示す。

1. 耐水性サンドペーパーにより粗研磨 (280 番 600 番→800 番→1200 番 1500 番) を行い、表面をフラットにした。
2. 研磨用パッド上で 0.3 μm、0.05 μm アルミナパウダー (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) にて手研磨 (数分) を行った。

3. レンズペーパーを用い、表面に付着したアルミナパウダーを除去した。
4. 研磨作業のための試料を固定するのに用いた樹脂を超音波脱脂洗浄（トリクロロエチレン、アセトン、メタノール）により除去した。

光吸収測定を行う場合、光を透過させやすくするために「1.」の粗研磨の段階で、試料をできる限り薄くする必要がある。薄くなった試料を固定台から取り外す際、熱を加えて樹脂を溶かし、台から剥がす方法では、試料を割ってしまう恐れがある。そのため薬品を使って取り外しを行った。Fig. 4-4 のように試料の上に小さく切ったレンズペーパー数枚と、重ねて折ったキムワイブを乗せ、トリクロロエチレンをその上からかけた。乾いたらまたトリクロロエチレンを追加し、樹脂が溶け、試料が簡単に動くようになるまで繰り返し行った。

取り外した試料の厚さは、光学顕微鏡とステージマイクロメーターを用いて測定した。準備として薄くしたサンプルを縦に設置する必要がある。今回はシリコン基板の側面にシリコングリースを使い、サンプルを縦に固定した。これを光学顕微鏡とデジタルカメラを用いて撮影し、予め同倍率で撮影しておいたステージマイクロメータの画像と比較を行うことで、厚さを調べることができる。Fig. 4-5 にその結果を示す。ステージマイクロメータの目盛りから、試料の厚さは約 40  $\mu\text{m}$  であることが分かる。

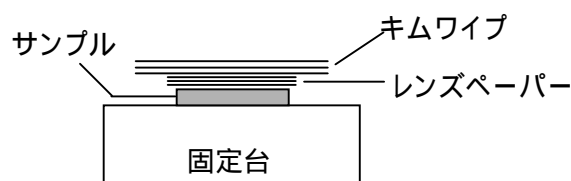


Fig. 4-4 試料の外し方

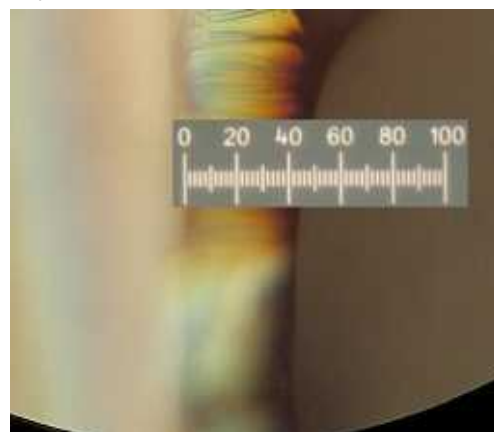


Fig. 4-5 試料の厚さ測定

### 4.3.3 ケモメカニカルポリッシュ

ケモメカニカルポリッシュとは、研磨パッド上でエッチング液（処理液）を垂らしながら試料の研磨を行うことによって、エッチングスピードを高め、化学的（chemical）効果と物理的（mechanical）効果を同時に得る方法である。

今回の実験では、エッチング液にプロム メタノール混液と Semico clean 23 を使用した。ケモメカニカルポリッシュ後にリンスを行ったのは、表面に付着した不純物を除去するためである。

## 参考文献

- 1) 宮澤信太郎, メルト成長のダイナミクス, 共立出版 (2002).
- 2) 山本信行, 新しい機能性半導体材料をめざして, アイシーピー (1989).
- 3) 三宅秀人: 博士論文,  $\text{AB}_2\text{C}_2$  ( $\text{A}=\text{Cu}; \text{B}=\text{Al, Ga, In}; \text{C}=\text{S, Se}$ ) 族カルコパイライト型半導体の結晶成長の研究 (1994).

## 5 章 AgInSe<sub>2</sub> 半導体の評価

### 5.1 XRD 測定による結晶の評価

育成した結晶を粉末にし、XRD 測定を行った。その結果と PDF データを並べて Fig. 5-1 に示す。観測された回折ピークは全て AgInSe<sub>2</sub> の PDF データ<sup>1)</sup>と一致していることから、育成した結晶は Ag : In : Se = 1 : 1 : 2 のカルコパイライト構造であることが分かる。また、図に並べて示した In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub><sup>2)</sup>を初めとし、数種類の PDF データと比較したが、他の物質の混在は見られなかった。Fig. 5-2 にはそれぞれの回折ピークの面方位を示した。

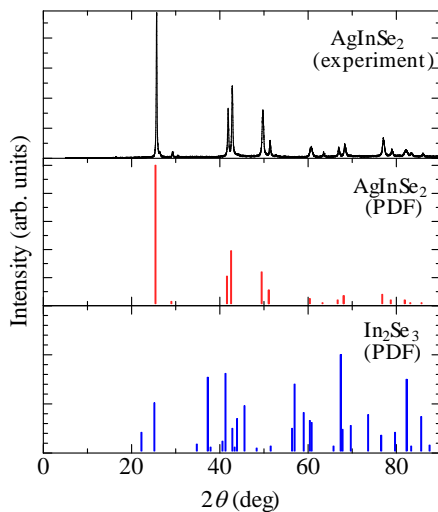


Fig. 5-1 AgInSe<sub>2</sub> の XRD 測定結果と PDF データの比較

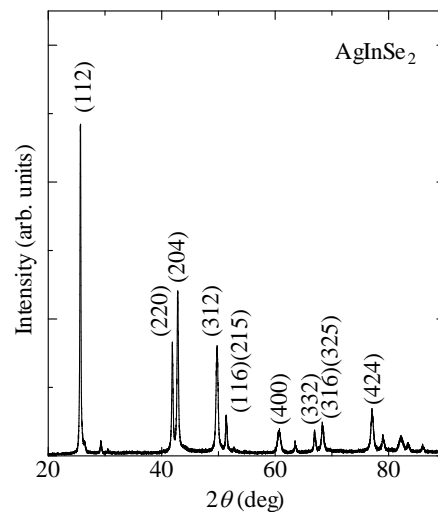


Fig. 5-2 AgInSe<sub>2</sub>X 線回折ピークの面方位

### 5.2 光吸収測定

#### 5.2.1 結果及び考察

透過率の測定結果から、式(3-21)を用いて光吸収係数 $\alpha$ を計算した。計算に用いる反射率 $R$ の値は SE 測定から得られた結果  $R=0.23$  を用いた。また、試料の厚さは光学顕微鏡とステージマイクロメーターを用いて測定した値  $d=40\ \mu\text{m}$  を用いた。

Fig. 5-3(a)、(b)は光吸収係数 $\alpha$ の2乗をプロットしたグラフである。(a)が $E \perp c$ 、(b)が $E \parallel c$ であり、それぞれ  $T=15, 100, 300\ \text{K}$  での結果を示している。これらのデータは以下の式で表される。

$$\alpha(E) = A(E - E_g)^{1/2} \quad (5-1)$$

このエネルギー $E$ に対する $\alpha^2$ の依存性は、AgInSe<sub>2</sub> が直接遷移型の半導体であることを示している。

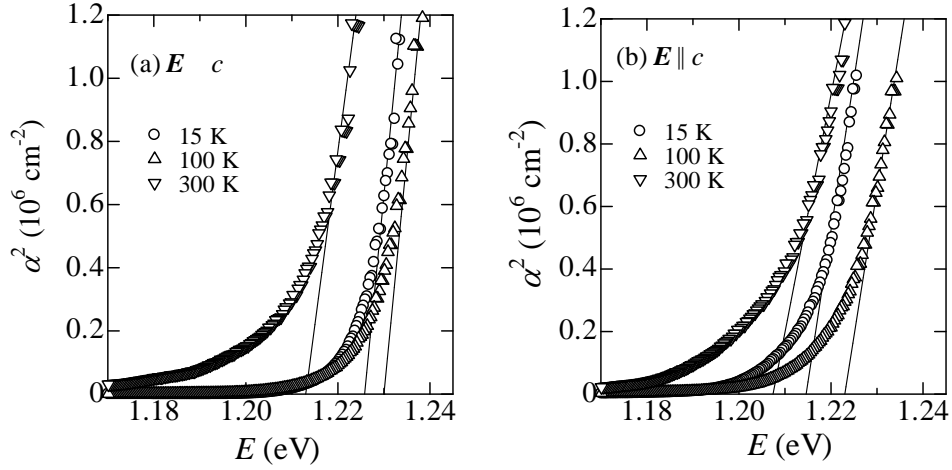


Fig. 5-3  $\alpha^2$ をプロット

これらのプロットに直線を引き、バンドギャップエネルギー $E_g$ を求めた。 $E \perp c$ では $E_g \sim 1.226$  eV (15 K)、 $\sim 1.230$  eV (100 K)、 $\sim 1.213$  eV (300 K)、 $E \parallel c$ では $E_g \sim 1.215$  eV (15 K)、 $\sim 1.223$  eV (100 K)、 $\sim 1.207$  eV (300 K)となった。同じ温度でも $E \perp c$ と $E \parallel c$ で $E_g$ の値は異なっており、二色性を示していることが分かる。また、15 Kと100 Kの結果を比較すると、どちらの偏光方向でも100 Kの方が高エネルギー側に位置している。このような温度変化は特殊であり、Si、GaAs、CdSeといった多くの半導体では、温度の上昇に対して $E_g$ は単調に減少することが知られている<sup>3)</sup>。このバンドギャップエネルギーの特異な温度変化については、PR測定の前節で詳しく述べる。

Fig. 5-4 に温度  $T$  に対して  $E_g$  の値をプロットした結果を示す。図より、120 K あたりまで  $E_g$  は増加し、それ以降は減少していることが分かる。図の実線は以下に示す 2 次式の計算結果を示している。

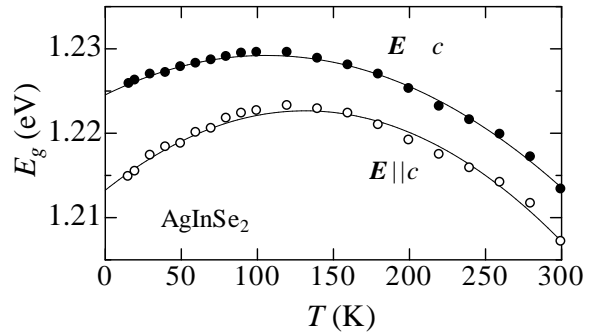


Fig. 5-4  $E_g$ の温度変化

$$E_g(T) = 1.225 + 8.82 \times 10^{-5} T - 4.16 \times 10^{-7} T^2 \text{ eV } (E \perp c) \quad (5-2a)$$

$$E_g(T) = 1.213 + 1.43 \times 10^{-4} T - 5.45 \times 10^{-7} T^2 \text{ eV } (E \parallel c) \quad (5-2b)$$



## 5.3 フォトルミネッセンス(PL)測定

### 5.3.1 結果及び考察

Fig. 5-5 に  $T=15$  K で測定した PL スペクトルを示す。参考のために、光吸収測定から得られた  $\alpha^2$  のプロットも示した。図より  $\sim 1.16$  eV にピークが観測されていることが分かる。このピークは  $\alpha^2$  のプロットから得られるバンドギャップよりも低エネルギーに位置していることから、バンド端の発光ではないことが分かる。過去の報告例<sup>4)</sup>から、観測された発光はドナー・アクセプターペア(DAP)発光であると考えられる。また  $E \perp c$  と  $E \parallel c$  を比較すると、ピーク的位置、スペクトルの形状は同じであり、偏光方向による違いは現れていないことが分かる。

Fig. 5-5 の実線は PL スペクトルに対してフィッティングを行った結果である。フィッティングでは 2 つの寄与 DA1、DA2 を考慮した。DAP 発光の PL スペクトルの解析には次のようなガウス関数を用いる。

$$I_{DA}(E) = S_{DA} \exp \left[ -\frac{(E - E_p)^2}{\Gamma^2} \right] \quad (5-3)$$

ここで  $E_p$  は発光ピークのエネルギー値、 $S_{DA}$  強度パラメータ、 $\Gamma$  はブロードニングパラメータである。しかし、今回観測されたスペクトルは単純なガウス線形モデルではうまくフィットさせることができなかったため、低エネルギー側にテイルを引くガウス関数を考慮した。まず伝導帯のテイル部分に位置する状態は、非摂動伝導帯端からのエネルギー距離に指数関数的に依存しているとし、次のように仮定した<sup>5)</sup>。

$$N_D(E, T) = \begin{cases} \frac{N_D^0}{1 + A e^{-E_D^{\text{eff}}/kT}} \exp[m(E - E_d)] & E \leq E_d \\ 0 & E > E_d \end{cases} \quad (5-4)$$

ここで  $E_D^{\text{eff}}$  は指数関数的にテイルを引いたドナー準位の有効エネルギー、 $E_d$  はいわゆるドナー状態「境界準位」、 $N_D^0$  は 0 K における  $E=E_d$  でのドナー状態密度、 $m$  は伝導帯のテイルを表すパラメータである。

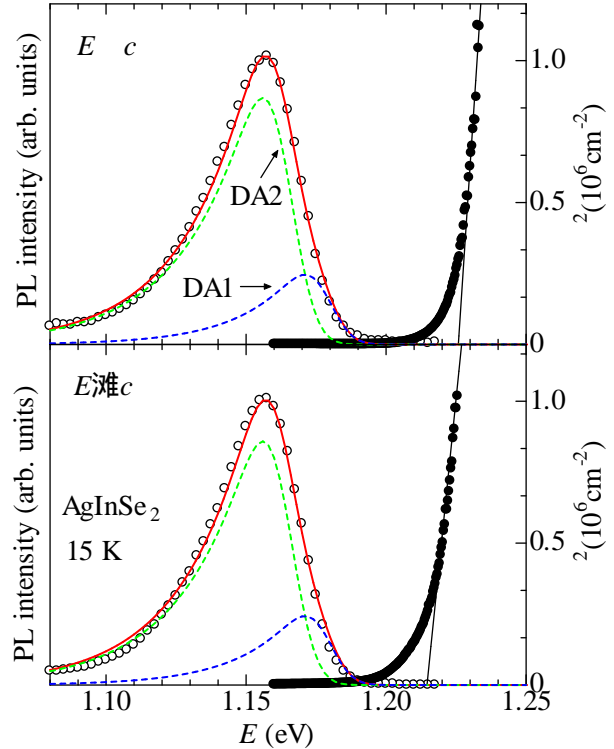


Fig. 5-5 15 K における PL スペクトル

アクセプター状態密度は以下のようなガウシアン分布で与えられると仮定した。

$$N_A(E,T) = \frac{N_A^0}{1 + B e^{-E_A/kT}} \exp\left[-\frac{(E - E_A)^2}{\Gamma^2}\right] \quad (5-5)$$

$N_A^0$  はアクセプター濃度、 $E_A$  はアクセプターイオン化エネルギー、 $\Gamma$  はアクセプター状態のブロードニングパラメータである。

結果として、DAP 再結合強度  $I_{DA}(E,T)$  は以下に示すコンボリューション積分で求めることができる。

$$I_{DA}(E,T) = P_{DA} \int N_A(E',T) N_D(E' + E, T) dE' \quad (5-6)$$

ここで  $P_{DA}$  は、 $E$  と  $T$  に対して独立であると仮定した DAP 遷移確率である。

Fig. 5-6 に励起光の強度を変えて測定した PL 測定の結果を示す。図よりレーザーの強度が増すにつれ、観測されたピークは高エネルギー側にシフトしていることが分かる。このような励起光強度が増すにつれ、高エネルギー側にシフトするのは DAP 発光の特徴であるため、観測されたピークは DAP 発光によるものであることが確認できる。他の発光起因のピークでは今回とは逆の特性を示す。

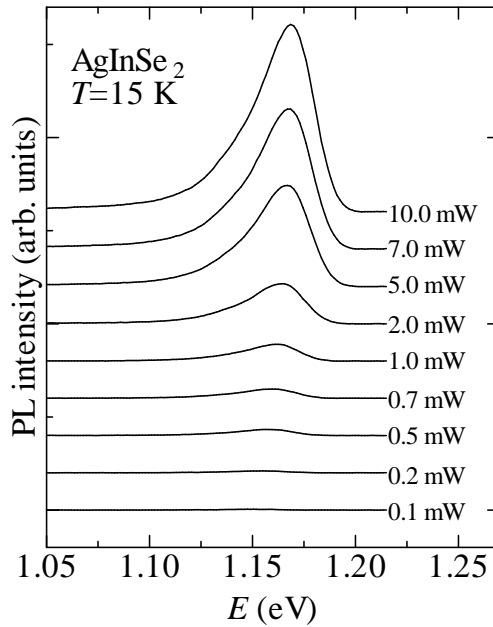


Fig. 5-6 PL スペクトルの励起強度依存

## 5.4 分光エリプソメトリー(SE)測定

試料の表面処理は4.3節に示した方法で行った。また、測定は以下に示す条件で行った。

Table 1 エリプソメータ測定条件

入射角	70°
偏光角	30°
温度	室温
測定範囲	1.2-5.3 eV

### 5.4.1 試料の表面処理

本実験では BrM 混液と Semico clean 23 溶液の 2 通りでケモメカニカルポリッシュを行った。Fig. 5-7 に脱脂洗浄のみを行った場合と、脱脂洗浄後にケモメカニカルポリッシュを行った場合についての測定結果を示す。脱脂洗浄のみに比べて、ケモメカニカルポリッシュを行った試料ではスペクトルは全体的に大きくなり、ピークも鋭くなっていることが分かる。一方、BrM 混液と Semico clean 23 溶液を比較すると、特に~1.2 eV で違いが現れており、BrM 混液を使用の方がばらつきがなく、より明確に立ち上がっていることが分かる。また、BrM 混液の方が一つ一つのピークが鋭く、よりはっきりと現れている。

また、鏡面研磨に用いるアルミナパウダーの粒径によっても測定結果に違いが現れる。Fig. 5-8 に 0.3  $\mu\text{m}$  のアルミナパウダーで研磨した試料と、その後さらに 0.05  $\mu\text{m}$  のアルミナパウダーで研磨した試料について SE 測定を行った結果をそれぞれ示す。鏡面研磨のみでは 0.05  $\mu\text{m}$  まで使用した方が良い結果に見える。しかし BrM 混液によるケモメカニカルポリッシュを行うと、0.3  $\mu\text{m}$  までしか使用しない試料の方が~5.0 eV において、より大きく明確なピークが観測されていることが分かる。

以上のことから今回実験に用いた試料では、0.3  $\mu\text{m}$  のアルミナパウダーで鏡面研磨し、その後 BrM 混液でケモメカニカルポリッシュを行う方法が、最も適切な表面処理であると考えられる。

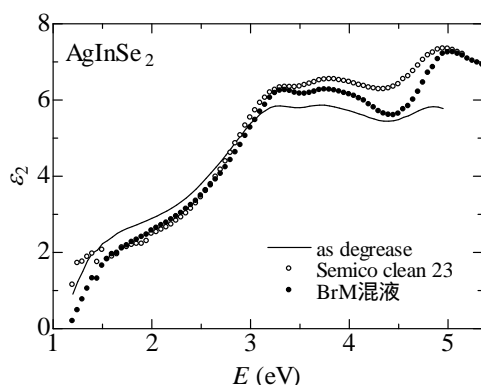


Fig. 5-7 BrM 混液と Semico clean 23 によるケモメカニカルポリッシュの比較

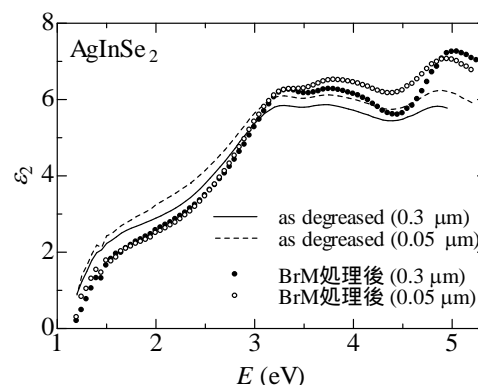


Fig. 5-8 アルミナパウダーの粒径による比較

## 5.4.2 結果及び考察

Fig. 5-9 に任意の基準と入射角のなす角  $\delta$  を変化させて測定した  $\Delta$  と  $\Psi$  を示す。 $\Delta$  と  $\Psi$  はそれぞれエネルギー  $E=4.7$  eV における値である。 $\delta$  が変化すると  $\Delta$  と  $\Psi$  が三角関数のように変化していることから、測定試料は単結晶であり、一軸異方性を示していることが分かる。

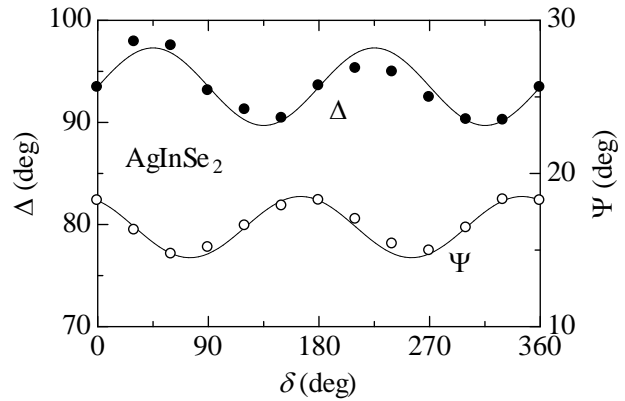


Fig. 5-9 試料を回転させた時の  $\Delta$  と  $\Psi$  の変化

Fig. 5-10(a) と (b) に  $E_{\perp c}$  と  $E_{\parallel c}$  における複素誘電率  $\epsilon(E)$  のスペクトルを示す。実験から求めた  $\epsilon_2$  のスペクトル

(図の白丸)を見ると、 $E_{\perp c}$  では  $\sim 3.2$ 、 $\sim 3.9$ 、 $\sim 5.0$  eV で、そして  $E_{\parallel c}$  では  $\sim 3.3$ 、 $\sim 4.2$ 、 $\sim 4.8$  eV でそれぞれ明確なピークが観測されている。これらは臨界点構造を反映したピークである。また  $E_{\perp c}$  と  $E_{\parallel c}$  を比べると、偏光方向によって  $\epsilon_1$ 、 $\epsilon_2$  共に大きくスペクトルが異なっていることが分かる。

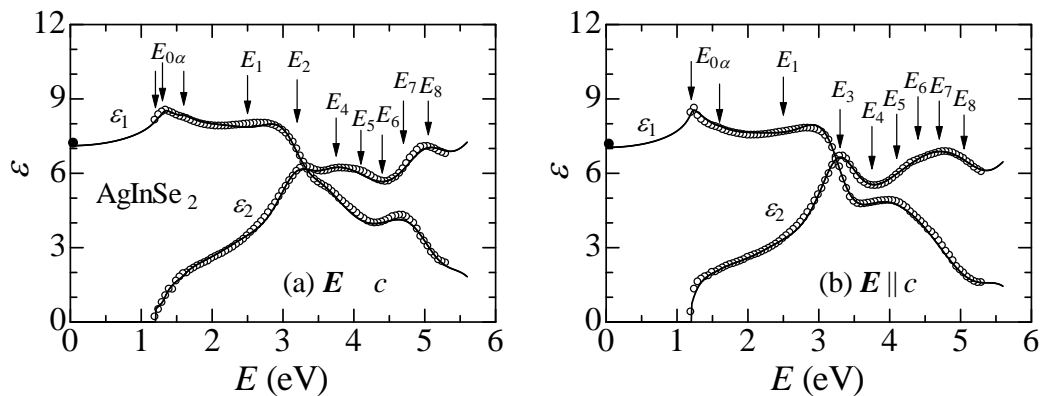


Fig. 5-10 誘電率スペクトル及び MDF 理論による解析の結果

Fig. 5-10 の実線は MDF 理論による解析の結果を示している。解析結果は式(3-80)と式(3-84)の足し合わせから求めたものである。また、Fig. 5-10 の黒丸は Kanellis と Kampas が遠赤外領域での SE 測定から求めた高周波誘電関数  $\epsilon_{\infty}(\perp)=7.20$ 、 $\epsilon_{\infty}(\parallel)=7.16$  をプロットしたものである<sup>6)</sup>。解析結果と高周波誘電関数のプロットはよく一致していることが分かる。実験から得られた  $\epsilon_1$  値は、一般的に MDF モデルから計算された結果よりも大きくなることが知られている。本実験ではこのような誤差をなくし、フィッティングの精度を高めるために、 $\epsilon_1$  に定数項  $\epsilon_{1\infty}$  を加えて解析を行った。

SE 測定の結果と比較するために、経験的擬ポテンシャル法(EPM)を用いて AgInSe<sub>2</sub> のバンド計算を行った。Ag、In、Se の形状因子の擬ポテンシャルは Ref. 7 から引用した。スピン

軌道相互作用も計算に組み込まれている。Fig. 5-11 に EPM 計算から得られた  $\text{AgInSe}_2$  のバンド構造を示す。主要な光学遷移  $\Gamma=2\pi/a(0,0,0)$ 、 $S=2\pi/a(1,0,0)$ 、 $N=2\pi/a(1,1,0)$ 、 $P=2\pi(1/a,1/a,1/2c)$ 、 $L=2\pi(1/a,0,1/2c)$  は、それぞれ矢印で図示されている。

Fig. 5-10 における  $E \sim 1.2$  eV で弱く観測されている構造は、バンドギャップ  $E_0$  が原因で生じたものである。これらの遷移は Fig. 5-11 における  $\Gamma$  点で生じたものである。2–5 eV の範囲では、いくつかの臨界点が蓄積された構造が見られる。

これらの構造は  $E_1$  から  $E_8$  の臨界点から成っている。 $E_1$  の臨界点は、最も上の価電子帯から 2 番目に低い伝導帯への遷移に起因した、 $\Gamma$  点での遷移である。 $E_2$  の構造は  $E \perp c$  でのみ観測されており、N 点に近い遷移によるものだと考えている。 $E_3$  と  $E_5$  の臨界点は、それぞれ N 点での遷移によるものである。そして  $E_4$  の構造は主に P 点、S 点によるものであり、 $E_6$  は S 点によるものである。さらに  $E_7$  の構造は、N 点と  $\Gamma$  点での遷移によるものだと予想している。これらの寄与を考えることにより、実験結果  $\varepsilon(E)$  のスペクトルを再現することに成功した。また、MDF による  $E = 0$  eV での計算結果  $\varepsilon_1$  は Fig. 5-8 に黒丸で示した Kanellis と Kampas のデータと良く一致している。

Fig. 5-12 と 5-13 に式(3-32)～(3-35)を使って計算した  $n(E)$ 、 $k(E)$ 、 $R(E)$ 、 $\alpha(E)$  のスペクトルをそれぞれ示す。

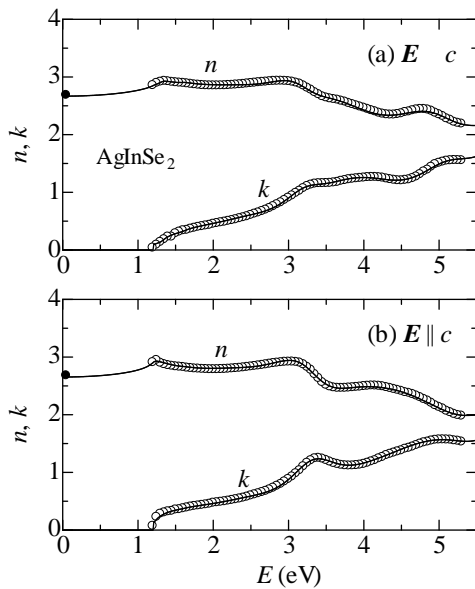


Fig. 5-12 複素屈折率  $n, k$  のスペクトル

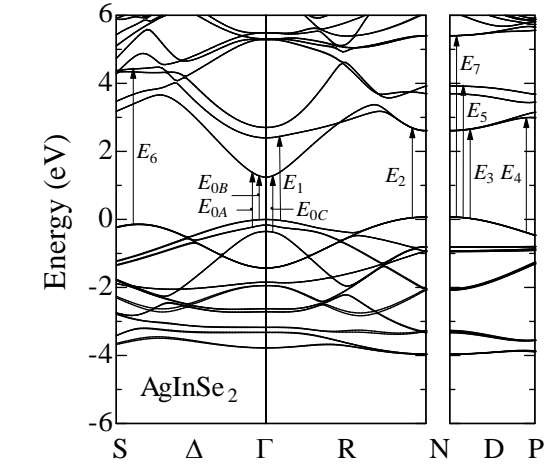


Fig. 5-11  $\text{AgInSe}_2$  のバンド図

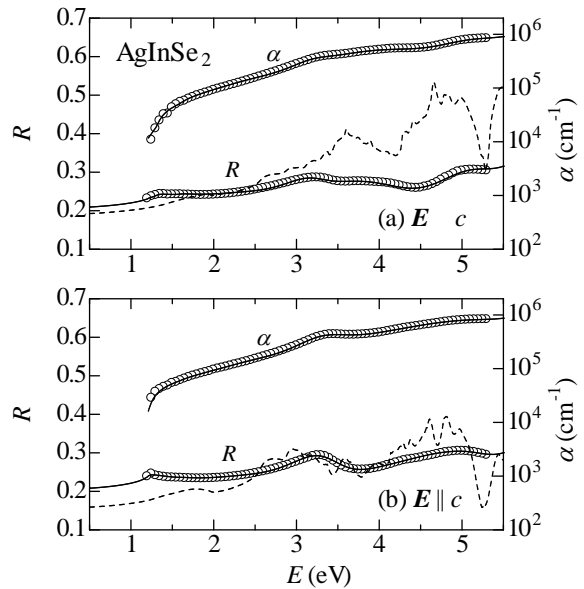


Fig. 5-13 反射率  $R$  と吸収係数  $\alpha$  のスペクトル

白丸が実験結果で、実線が MDF 解析から得られた結果である。Fig. 5-12 の黒丸は Kanellis と Kampas によって測定された高周波屈折率  $n_{\infty}(\perp)=[\epsilon_{\infty}(\perp)]^{1/2}$  と  $n_{\infty}(\parallel)=[\epsilon_{\infty}(\parallel)]^{1/2}$  である。 $n$  のスペクトルに見られる  $E \sim 3$  eV の強いピークは  $E_2$  と  $E_3$  の臨界点での遷移によるものである。 $n$ 、 $k$ 、 $\alpha$ 、 $R$  のスペクトルでは、強くはないが明確なクリティカルポイントの構造が現れている。これらの臨界点の構造は、ダンプト・ハーモニック・オシレーターモデル[式(3-84)]によって、うまく説明することができる。どのスペクトルにおいても、実験結果と計算結果は広いエネルギー範囲で良い一致を示している。

複素誘電率の虚部  $\epsilon_2$  は、バンド構造から次の関係式を用いることで求めることができる。

$$\epsilon_2(E) = \frac{e^2 \hbar^4}{\theta \pi m^2 E^2} \sum_i \sum_{c,v} \int \left| \langle k, c | \frac{d}{dx_i} | k, v \rangle \right|^2 \delta(E_{cv}(k) - E) dk \quad (5-7)$$

ここで  $|k, c\rangle$  と  $|k, v\rangle$  は、それぞれ伝導帯と価電子帯の波動関数の周期的な部分を表している。そして、 $E_{cv}(k)$  は伝導帯と価電子帯のエネルギーの違いである。 $\theta=2$  と  $i=x, y$  は  $c$  軸に対して垂直方向( $E \perp c$ )に、 $\theta=1$  と  $i=z$  は  $c$  軸に対して平行方向( $E \parallel c$ )にそれぞれ対応している。複素誘電率の実部  $\epsilon_1(E)$  は、クラマース・クローニッヒの関係により、 $\epsilon_2(E)$  を使うことで求めることができる。このようにして求めた  $\epsilon_1(E)$  と  $\epsilon_2(E)$  のスペクトルを使い、反射率  $R(E)$  のスペクトルを計算した。Fig. 5-13 の点線がバンド計算から求めた  $R(E)$  のスペクトルである。今回計算した結合状態密度は、Rashkeev と Lambrecht<sup>8)</sup>によって報告されているスペクトルと基本的に同じである。 $E \sim 3-5.5$  eV の範囲で、 $E \perp c$  の理論上の  $R(E)$  スペクトルの強度は、実験のスペクトルに比べて強く現れてしまっている。全体的に見て理論結果と実験結果は妥当な一致を示している。

Fig. 5-14 に本実験結果と Albornoz ら<sup>9)</sup>によって測定されたデータを重ねて示す。黒丸と白丸が本実験の結果で、それぞれ  $E \perp c$  と  $E \parallel c$  であり、実線が Albornoz らの結果である。スペクトルを見ると、 $\sim 1.2$  eV ( $E_0$ )、 $\sim 3.2$  eV、 $\sim 4.3$  eV の 3 箇所主なクリティカルポイントがあることが分かる。2 つ目のピークの位置は、Albornoz らの結果と、本実験の結果( $E \perp c$  と  $E \parallel c$  の両方)でほぼ同じである。本実験結果では弱いピークとショルダーが  $E \perp c$  において  $\sim 3.7$  eV ( $E_4$ )、 $E \perp c$  と  $E \parallel c$  において  $\sim 4.3$  eV ( $E_5$ )でそれぞれ観測されている。また Fig. 5-14

では、 $E \perp c$  と  $E \parallel c$  のスペクトルにおいて、偏光方向による明確な違いが現れていることが分かる。

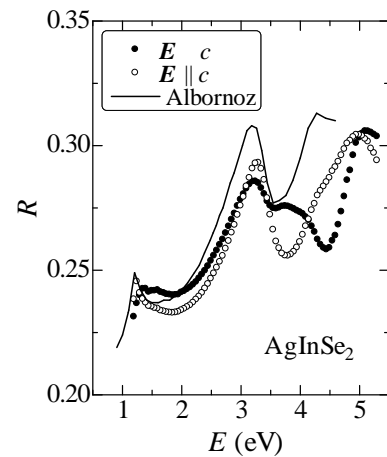


Fig. 5-14 反射率  $R$  のスペクトルの比較

### 5.4.3 MDF パラメータ

MDF 理論による解析に用いたフィッティングパラメータを Table 5-2 に示す。

Table 5-2 MDF フィッティングパラメータ

Parameter	$E_{\perp c}$	$E_{  c}$	Parameter	$E_{\perp c}$	$E_{  c}$
$E_{0A}$ (eV)	1.32		$E_5$ (eV)	4.10	4.10
$E_{0B}$ (eV)	1.21	1.21	$C_5$	0.55	0.37
$E_{0C}$ (eV)	1.60	1.60	$\gamma_5$	0.30	0.30
$A_{0A}$ (eV <sup>1.5</sup> )	4.3		$E_6$ (eV)	4.40	4.40
$A_{0B}$ (eV <sup>1.5</sup> )	1.2	6.1	$C_6$	0.02	0.37
$A_{0C}$ (eV <sup>1.5</sup> )	2.1	0.8	$\gamma_6$	0.30	0.30
$\Gamma$ (meV)	30	30	$E_7$ (eV)	4.70	4.70
$E_1$ (eV)	2.50	2.50	$C_7$	0.05	0.55
$C_1$	0.32	0.28	$\gamma_7$	0.26	0.26
$\gamma_1$	0.45	0.45	$E_8$ (eV)	5.05	5.05
$E_2$ (eV)	3.20		$C_8$	0.78	0.38
$C_2$	0.67		$\gamma_8$	0.22	0.22
$\gamma_2$	0.25		$E_9$ (eV)	6.00	6.00
$E_3$ (eV)		3.30	$C_9$	1.25	1.10
$C_3$		0.99	$\gamma_9$	0.20	0.20
$\gamma_3$		0.25	$\varepsilon_{1\infty}$	1.75	1.75
$E_4$ (eV)	3.75	3.75			
$C_4$	0.53	0.01			
$\gamma_4$	0.28	0.28			

## 5.5 フォトリフレクタンス(PR)測定

### 5.5.1 結果及び考察

Fig. 5-15 に 15 K で測定した PR 測定の結果を示す。 $E \perp c$  では $\sim 1.24$ 、 $\sim 1.38$ 、 $\sim 1.64$  eV で、 $E \parallel c$  では $\sim 1.24$  eV でピークが観測された。1.2 eV 以下のエネルギーで急激に強度が大きくなっているが、これは変調にレーザーを用いたことにより生じたルミネッセンスであり、Fig. 5-5 で示したものと同一である。観測されたピークは 3 つに分裂した価電子帯 A、B、C からの光学遷移に起因している(Fig. 5-18 参照)。 $\sim 1.24$  eV のピークは  $E_{0B}$ 、 $\sim 1.38$  eV のピークは  $E_{0A}$ 、 $\sim 1.64$  eV のピークは  $E_{0C}$  にそれぞれ対応している。

Fig. 5-16 に温度を 15 から 300 K まで変化させたときの PR スペクトルを示す。観測されたピークは温度が上がるにつれブロードになり、強度は弱くなっている。 $E \perp c$  で観測された  $E_{0C}$  のピークは 80 K 以上の温度では消滅してしまい、観測することはできなかった。また、それぞれのピークは温度が上昇するにつれ、わずかにシフトしていることが分かる。このピークのシフトを明確にするため、SCP モデルによる解析を行った。解析には式(3-77)を用い、離散励起子モデル( $n=2$ )を考慮し、フィッティングを行った。解析結果の 1 つを Fig. 5-15 に実線で示した。実験結果と解析結果がよく一致していることが分かる。このような解析を全てのスペクトルについて行った。解析に用いたパラメータはこの節の最後に示す。解析から  $T=15$  K におけるバンドギャップエネルギーの値は  $E_{0A}=1.360$  eV、 $E_{0B}=1.229$  eV、 $E_{0C}=1.640$  eV であることが分かった。

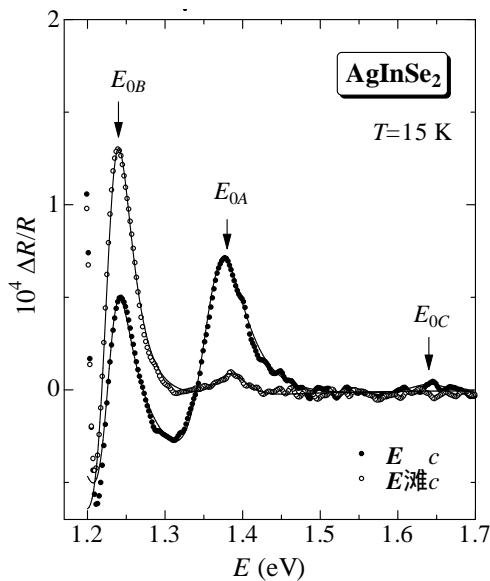


Fig. 5-15 15 K における PR スペクトル

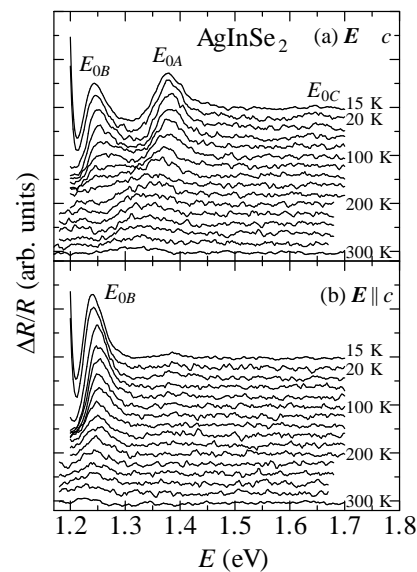


Fig. 5-16 PR スペクトルの温度変化



Fig. 5-17(a)に SCP 解析から得られた  $E_{0B}$  の温度変化を示す。光吸収測定から得られた結果と同様に、120 K 付近までバンドギャップエネルギー  $E_{0B}$  は増加し、それ以降は減少していることが分かる。温度係数  $dE_{0\alpha}/dT$  は 120 K 以下では正となり、それ以降の温度では負となる。この正の温度係数はカルコパイライト構造を有する  $\text{CuGaSe}_2$ 、 $\text{CuInS}_2$ 、 $\text{AgGaS}_2$ 、 $\text{AgGaSe}_2$  といった半導体で観測される現象である。<sup>10-15)</sup>

バンドギャップエネルギー  $E_{0\alpha}$  の温度変化は、電子-格子相互作用による変化分 ( $\Delta E_{\text{ph}}$ ) と熱膨張による変化分 ( $\Delta E_{\text{th}}$ ) の和で考えられ、以下の式で表すことができる。<sup>3,16)</sup>

$$E_{0\alpha}(T) = E_{0\alpha}(0) + \Delta E_{0\alpha}(T) = E_{0\alpha}(0) + \Delta E_{\text{th}}(T) + \Delta E_{\text{ph}}(T) \quad (5-8)$$

これら 2 つの寄与を実験的にそれぞれ求めることは難しいため、計算により求める手法を用いた。熱膨張による変化分  $\Delta E_{\text{th}}$  は静水圧変形ポテンシャル  $\alpha_{\text{H}}$  と線熱膨張係数  $\alpha_{\text{th}}$  を使うことで、次の式で表すことができる<sup>17)</sup>。

$$\Delta E_{\text{th}}(T) = 3a_{\text{H}} \int_0^T \alpha_{\text{th}}(T') dT' \quad (5-9)$$

$\alpha_{\text{H}}$  は Wei ら<sup>18)</sup> が第一原理計算から求めた値  $\alpha_{\text{H}} = -1.03$  eV を使用する。 $\alpha_{\text{th}}$  については確かなデータがないため、計算により求める。

線熱膨張係数  $\alpha_{\text{th}}$  は一定の体積において比熱  $C_V$  例に比例する。<sup>3)</sup>

$$\alpha_{\text{th}} = \frac{\gamma C_V C_0}{3V} = \frac{\gamma C_V}{9VB_u} \quad (5-10)$$

$\gamma$  は平均グリューナイズパラメータ、 $C_0$  は等温圧縮率、 $B_u$  はバルク係数、 $V$  は結晶の体積である。

格子振動エネルギーについてのデバイモデルには次のような関係がある。

$$C_p \sim C_v = 3RF(\theta_D/T) \quad (5-11)$$

ここで  $R$  は気体定数、 $\theta_D$  はデバイ温度、 $F(\theta_D/T)$  はデバイ関数である。デバイ関数  $F(\theta_D/T)$  は次の式で定義される。

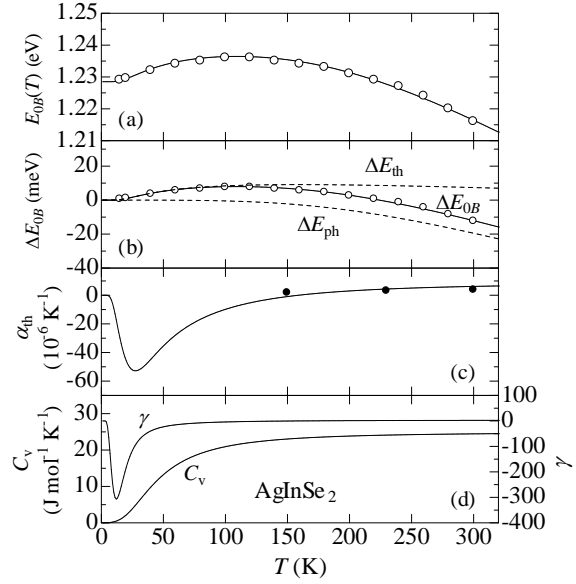


Fig. 5-17 (a)  $E_{0B}$  の温度変化  
(b)  $\Delta E_{0B}$ 、 $\Delta E_{\text{ph}}$ 、 $\Delta E_{\text{th}}$  の温度変化  
(c)  $\alpha_{\text{th}} = (\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp})/3$  のプロット  
(d)  $C_V$ 、 $\gamma$  の温度変化

$$F(\theta_D/T) = (T/\theta_D)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{3x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (5-12)$$

Fig. 5-17 (c)に計算から求めた $\alpha_{th}$ の温度変化を、Fig. 5-17 (d)には式(5-11)から得られた $C_v$ の温度変化をそれぞれ示す。計算に必要なデバイ温度の値は $\theta_D = 191$  K (Ref. 19)を用いた。極低温 $T \ll \theta_D$ では $F(\theta_D/T)$ はおよそ $(4/5)\pi^4(T/\theta_D)^3$ であり、そのとき $C_v$ はおよそ $(12/5)\pi^4 R(T/\theta_D)^3$ となる。一方、極高温 $T \gg \theta_D$ においては $F(\theta_D/T)$ は均一になり、そのときの $C_v$ はおよそ $3R$ となる。

$\alpha_{th}$ のデータは以下の式で表される経験的な準調和フィットにより求めた。<sup>3)</sup>

$$\alpha_{th}(T) = \sum_{i=1}^3 X_i \frac{(\theta_i/T)^2 \exp(\theta_i/T)}{[\exp(\theta_i/T) - 1]^2} \quad (5-13)$$

Fig. 5-17 (c)に示した実線は $X_1 = -10.1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 、 $\theta_1 = 60 \text{ K}$ 、 $X_2 = 10.0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 、 $\theta_2 = 140 \text{ K}$ 、 $X_3 = 1.0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 、 $\theta_3 = 400 \text{ K}$ としたときの結果である。図 6(c)の黒丸は Bodnar と Orlova<sup>20)</sup>による実験データ $\alpha_{th} = (\alpha_{||} + 2\alpha_{\perp})/3$ をプロットしたものである。今回計算した $\alpha_{th}$ は低温では負、ある程度の温度までいくと正となり、約 170 K のところで符号が逆転している。Si や Ge、そして多くの III-V 族、II-VI 族の半導体でも、極わずかではあるが負の熱膨張は観測されている。それらの半導体では符号の反転は 100 K 以下で生じることが知られている。Biernacki と Scheffler<sup>21)</sup>は熱力学的ポテンシャルの密度汎関数理論から、負の熱膨張の原因はギブスの自由エネルギーによるエントロピーの寄与だと示唆している。図 6(d)に示されているグリューナイズンパラメータのプロットは $C_v(T)$ 、 $\alpha_{th}(T)$ 、 $B_0 = 58.5 \text{ GPa}$  (Ref. 19)を式(5-10)に代入して求めた結果である。

もう 1 つの寄与、電子-格子相互作用による変化分の項 $\Delta E_{ph}$ は以下に示す Pässler の式を用いて計算を行った。<sup>22)</sup>

$$\Delta E_{ph}(T) = -\frac{\alpha_p \Theta_p}{2} \left[ \sqrt[p]{1 + \left(\frac{2T}{\Theta_p}\right)^p} - 1 \right] \quad (5-14)$$

$\alpha_p$ はバンドギャップ縮小係数 $E_g(T)/T$ においての $T$ の役割を果たし、 $\Theta_H$ は平均格子温度とほぼ同等であり、パワー指数 $p$ はスペクトル全体の形状に関するものである。本研究では $\alpha_p = 0.2 \text{ meV/K}$ 、 $\Theta_p = 450 \text{ K}$ 、 $p = 3.9$ の値を用いた。Fig. 5-17 (b)に $E_{0B}$ の変化分 $\Delta E_{0B} = E_{0B}(T) - E_{0B}(0)$ と、式(5-9)と式(5-14)から求めた $\Delta E_{th}$ と $\Delta E_{ph}$ を共に示す。線熱膨張係数 $\alpha_{th}$ が大きく負になる領域で、 $\Delta E_{th}$ が増加していることから、バンドギャップエネルギーの異常な温度変化は負の熱膨張によるものだと考えることができる。

正の温度係数 $dE_{0c}/dT$ は $\text{AgInSe}_2$ や $\text{AgGaSe}_2$  (Ref. 15)では観測されるが、同じ Ag 系のカルコパイライト型半導体である $\text{AgGaTe}_2$ では観測されない。この原因は I 族(Ag)の 4d 電子と VI 族の p 電子(Se または Te)による価電子帯の混成の違いであると考えている。

## 5.5.2 SCP パラメータ

SCP 解析に用いたフィッティングパラメータを Table 5-3、5-4、5-5 に示す。

Table 5-3  $E_{0B}$  のパラメータ ( $E_{\perp c}$ )

$T$ (K)	$E_{0A}$ (eV)	$A$ ( $10^{-9}$ )	$\Gamma$ (eV)	$\phi$ (deg)
15	1.229	73	0.030	110
20	1.230	75	0.030	102
40	1.232	64	0.030	95
60	1.234	39	0.027	85
80	1.235	31	0.027	60
100	1.236	30	0.033	60
120	1.236	140	0.069	40
140	1.235	100	0.069	40
160	1.234	100	0.070	30
180	1.233	130	0.072	0
200	1.231	130	0.072	-10
220	1.229	125	0.072	-10
240	1.227	125	0.072	-15
260	1.224	125	0.072	-15
280	1.220	80	0.072	-15
300	1.216	40	0.072	-15

Table 5-4  $E_{0A}$  のパラメータ ( $E_{\perp c}$ )

$T$ (K)	$E_{0A}$ (eV)	$A$ ( $10^{-9}$ )	$\Gamma$ (eV)	$\phi$ (deg)
15	1.360	225	0.053	130
20	1.361	242	0.053	130
40	1.363	199	0.050	128
60	1.365	160	0.050	130
80	1.366	150	0.050	140
100	1.367	140	0.055	150
120	1.367	66	0.045	160
140	1.366	128	0.064	180
160	1.365	100	0.075	200
180	1.364	120	0.075	200
200	1.362	130	0.079	210
220	1.360	120	0.079	210
240	1.358	90	0.079	215
260	1.355	90	0.082	230
280	1.351	100	0.082	230
300	1.347	80	0.082	240

Table 5-5  $E_{0B}$  のパラメータ ( $E_{\parallel c}$ )

$T$ (K)	$E_{0A}$ (eV)	$A$ ( $10^{-9}$ )	$\Gamma$ (eV)	$\phi$ (deg)
15	1.229	172	0.034	125
20	1.230	160	0.034	125
40	1.232	155	0.034	110
60	1.234	120	0.031	100
80	1.235	117	0.034	110
100	1.236	93	0.034	110
120	1.236	83	0.034	110
140	1.235	67	0.034	115
160	1.234	57	0.035	120
180	1.233	76	0.042	125
200	1.231	76	0.042	125
220	1.229	57	0.043	135
240	1.227	47	0.046	135
260	1.224	51	0.049	135
280	1.220	45	0.054	160
300	1.216	15	0.054	160

## 5.6 Quasi cubic model とエネルギーの分裂

基礎吸収端のバンド構造を知るために Thomas と Hopfield<sup>23,24)</sup> が提案した quasi-cubic model を考える。スピン軌道相互作用 $\Delta_{so}$ と結晶場分裂エネルギー $\Delta_{cr}$ の下、価電子帯の分裂によるエネルギー差は次のような式で得られる。

$$E_{BA} = E_{0B} - E_{0A} = \frac{\Delta_{so} + \Delta_{cr}}{2} - \sqrt{\left(\frac{\Delta_{so} + \Delta_{cr}}{2}\right)^2 - \frac{2}{3}\Delta_{so}\Delta_{cr}} \quad (5-15a)$$

$$E_{CA} = E_{0C} - E_{0A} = \frac{\Delta_{so} + \Delta_{cr}}{2} + \sqrt{\left(\frac{\Delta_{so} + \Delta_{cr}}{2}\right)^2 - \frac{2}{3}\Delta_{so}\Delta_{cr}} \quad (5-15b)$$

Fig. 5-18 は(a)CuInSe<sub>2</sub> と(b)AgInSe<sub>2</sub> の $\Gamma$ 点でのエネルギーバンド構造を示している。伝導帯 $\Gamma_6$ は *s*-like である。 $\Delta_{so}$ は考えずに、 $\Delta_{cr}$ のみを考えた場合、*p*-like な価電子帯 $\Gamma_{15}$ は $\Gamma_5$ と $\Gamma_4$ に分裂する。さらに $\Delta_{so}$ と $\Delta_{cr}$ の両方を考慮すると $\Gamma_{15}$ は $\Gamma_6$  (A)、 $\Gamma_7$  (B)、 $\Gamma_7$  (C)となる。

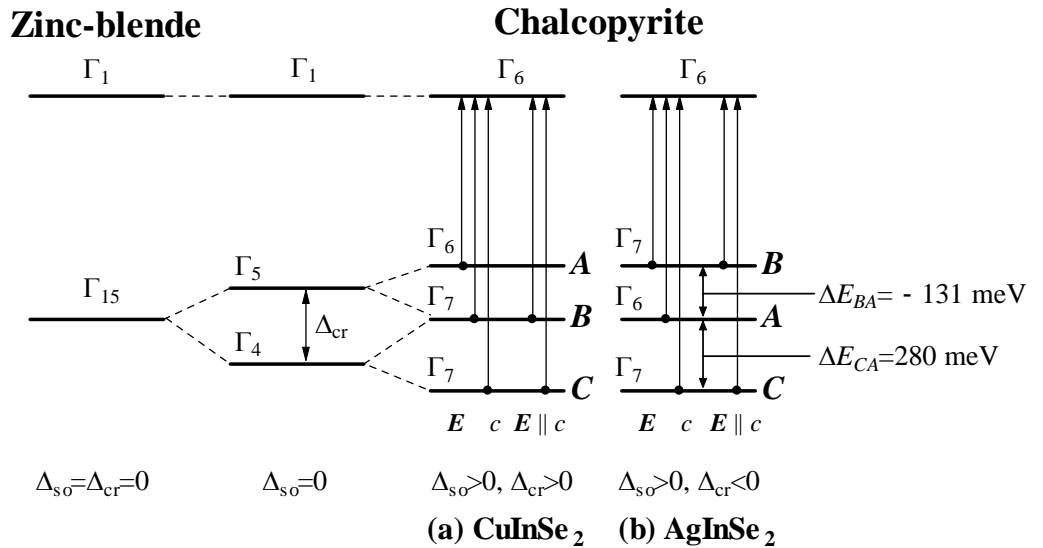


Fig. 5-18 ブリルアンゾーンの $\Gamma$ 点におけるバンド構造

PR 測定から得られたギャップエネルギーの値は  $E_{0B}=1.229 \text{ eV}$ 、 $E_{0A}=1.360 \text{ eV}$ 、 $E_{0C}=1.640 \text{ eV}$  であった(Fig. 5-15 参照)。この値を式(5-15)に代入することで $\Delta_{so} = 321 \text{ meV}$ 、 $\Delta_{cr} = -172 \text{ meV}$  が得られる。この値と他に報告されている値を並べて Table

Table 5-6 AgInSe<sub>2</sub> の $\Delta_{so}$ と $\Delta_{cr}$

$\Delta_{so} \text{ (eV)}$	$\Delta_{cr} \text{ (eV)}$	$T \text{ (K)}$	Ref.
0.298	-0.143	77	32
0	0.55	300	33
0.28	-0.13	300	34
0.321	-0.172	15	a

<sup>a</sup> Present study.

5-6 に示す。今回得られた結果は他の報告例よりもわずかに大きな値であるが、測定温度の違いを考慮すると、妥当であると言える。

$p$ -like な価電子帯と  $s$ -like な伝導帯の間の運動量行列要素の 2 乗  $|\langle c|p|v\rangle|^2$  は次の式で表される。

$$P_{0A\perp}^2 = \frac{P^2}{2}, \quad P_{0B\perp}^2 = \frac{\alpha_B^2 P^2}{2}, \quad P_{0C\perp}^2 = \frac{\alpha_C^2 P^2}{2}, \quad (5-16a)$$

$$P_{0A\parallel}^2 = 0, \quad P_{0B\parallel}^2 = \alpha_C^2 P^2, \quad P_{0C\parallel}^2 = \alpha_B^2 P^2, \quad (5-16b)$$

$\alpha_B$ 、 $\alpha_C$  はそれぞれ次のような式で与えられる。

$$\alpha_B = \left[ 1 + \frac{1}{2} \left( 2 - \frac{3}{\Delta_{so}} E_{BA} \right)^2 \right]^{-1/2} \quad (5-17a)$$

$$\alpha_C = \left[ 1 + \frac{1}{2} \left( 2 - \frac{3}{\Delta_{so}} E_{CA} \right)^2 \right]^{-1/2} \quad (5-17b)$$

ここで  $\alpha_B^2 + \alpha_C^2 = 1$  となる。 $E_{BA}$  と  $E_{CA}$  の値を使い、式(5-17b)から得られた振動子強度の比は次のようになった。

$$P_{0A\perp}^2 : P_{0B\perp}^2 : P_{0C\perp}^2 : P_{0A\parallel}^2 : P_{0B\parallel}^2 : P_{0C\parallel}^2 = 1.00:0.16:0.84:0:1.68:0.32 \quad (5-18)$$

しかし、最も良いフィットの結果である MDF パラメータ  $A_{0\alpha} \propto |P_{0\alpha}|^2$  は次のような比となり、式(5-18)とはわずかな違いが生じている。

$$A_{0A\perp} : A_{0B\perp} : A_{0C\perp} : A_{0A\parallel} : A_{0B\parallel} : A_{0C\parallel} = 1.00:0.28:0.49:0:1.42:0.19 \quad (5-19)$$

式(5-18)から、 $\Gamma_6(A) \rightarrow \Gamma_6$  の光学遷移は  $E \parallel c$  で禁制であることが分かる。しかし、Fig. 5-15を見ると  $E \parallel c$  のスペクトルで  $E_{0A}$  のピークがわずかに現れていることが分かる。この予想外のピークは、わずかな結晶軸のずれが原因ではないかと考えている。

正方対称性の歪みから、カルコパイライト型半導体は普通 Fig. 5-18 のように価電子帯の  $\Gamma$  点において分裂が生じる。ここで立方晶である閃亜鉛鉱構造とカルコパイライト構造を区別するために、正方歪みパラメータ  $\eta = c/2a$  を定義する。多くの I-III-VI<sub>2</sub> 族カルコパイライト型半導体では正方歪みパラメータ  $\eta$  の値は 1 より小さくなる。本研究材料である AgInSe<sub>2</sub> は  $\eta \sim 0.96$  である。しかし例外もあり、CuInSe<sub>2</sub> ではほぼ 1 である。同じように、多くの I-III-VI<sub>2</sub> 族カルコパイライト型半導体で  $\Delta_{cr}$  は大きな負の値を持ち、AgInSe<sub>2</sub> では  $\Delta_{cr} = -172$  meV である。Table 5-7 に AgInSe<sub>2</sub>、立方晶 CdSe ( $c$ -CdSe)、CuGaSe<sub>2</sub>、CuInSe<sub>2</sub>、AgGaSe<sub>2</sub> についての構造とバンドギャップに関するパラメータ  $a$ 、 $c$ 、 $\eta$ 、 $E_{0\alpha}$ 、 $dE_{0\alpha}/dT$ 、 $\Delta_{so}$ 、 $\Delta_{cr}$  の比較を示す。Cd の質量数と Ag、In の平均質量数は同じであるため、CdSe は AgInSe<sub>2</sub> に最も類似している 2 元の化合物半導体である。

Table 5-7  $c$ -CdSe、CuGaSe<sub>2</sub>、CuInSe<sub>2</sub>、AgGaSe<sub>2</sub>、AgInSe<sub>2</sub> の各種パラメータの比較

Parameter	$c$ -CdSe <sup>3)</sup>	CuGaSe <sub>2</sub> <sup>35)</sup>	CuInSe <sub>2</sub> <sup>35)</sup>	AgGaSe <sub>2</sub> <sup>35)</sup>	AgInSe <sub>2</sub>
$a$ (nm)	0.6077	0.561	0.578	0.598	0.6104 <sup>37)</sup>
$c$ (nm)	(1.2154)	1.100	1.155	1.088	1.1714 <sup>37)</sup>
$\eta$	1	0.980	~1.00	0.910	0.960
$E_{0\alpha}$ (eV) <sup>a</sup>	1.675 (A, B)	1.68 (B)	1.04 (A) <sup>36)</sup>	1.814 (B)	1.216 (B) <sup>b</sup>
$\frac{dE_{0\alpha}}{dT}$ (eV/K) <sup>a</sup>	$-5.3 \times 10^{-4}$	$-1.3 \times 10^{-4}$ <sup>13)</sup>	$-1.1 \times 10^{-4}$	$-1.4 \times 10^{-4}$ <sup>15)</sup>	$-1.8 \times 10^{-4}$ <sup>b</sup>
$\Delta_{so}$ (meV)	410	238	230	300	321 <sup>b</sup>
$\Delta_{cr}$ (meV)	0	-139	+6	-250	-172 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> At  $T=300$  K.<sup>b</sup> Present study.

Table 5-7 から  $c$ -CdSe に比べて I-In-Se<sub>2</sub> 族のカルコパイライト型半導体ではバンドギャップエネルギーの値が小さいことが分かる。これはカチオンである Cu または Ag とアニオンである Se の  $p$ - $d$  混成によって価電子帯が押し上げられことが原因である<sup>25,26)</sup>。このことから混成の変化がバンドギャップエネルギーに影響を及ぼすことが分かる。AgInSe<sub>2</sub> において、温度が 0 から 100 K に上昇するとき、熱膨張の影響からカチオンとアニオンの距離は減少するため、 $p$ - $d$  混成の強さが変化する。その結果、バンドギャップエネルギーは増加する。このような理由から、温度が 120 K 以下の負の線熱膨張係数を示す領域で、正の温度係数  $dE_{0\alpha}/dT$  が観測されたと考えられる (Fig. 5-17 参照)。

$\eta$  と  $\Delta_{cr}$  の間にははっきりとした傾向がある。 $\eta < 1$  の材料では  $\Delta_{cr}$  は負の値となり、 $\eta \sim 1$  の材料では  $\Delta_{cr}$  はほぼ 0 となる。例えば  $\eta=1.000$  である CuInTe<sub>2</sub> では  $\Delta_{cr}=0$  eV であると報告されている<sup>27)</sup>。もし  $\eta$  が 1 よりも非常に大きい材料があるとすれば、 $\Delta_{cr}$  の値は大きく正になることが予想されるが、そのようなカルコパイライト型半導体の報告例はまだない。

Se はスピン軌道分裂が大きいので、Se がアニオンである半導体では  $\Delta_{so}$  が大きくなる。II-VI 族半導体では  $\Delta_{so}$  の大きさはアニオンに依存する傾向にあるため、アニオンが同じ物質であればどの材料でも  $\Delta_{so}$  は近い値になる。例えばアニオンが Se である II-VI 族半導体では  $\beta$ -MgSe (420 meV)、ZnSe (424 meV)、 $c$ -CdSe (410 meV)、 $w$ -CdSe (420 meV)、HgSe (400 meV) であり<sup>3)</sup>、 $\Delta_{so} \sim 400$  meV となっている。また、カルコパイライト型半導体では価電子帯の  $p$

電子と 4d 電子の混成によって  $\Delta_{so}$  の値は異なり、Cu と Se を含む材料では  $\Delta_{so} \sim 200$  meV [CuAlSe<sub>2</sub> (180 meV)、CuGaSe<sub>2</sub> (238 meV)、CuInSe<sub>2</sub> (230 meV)]、Ag と Se を含む材料では  $\Delta_{so} \sim 300$  meV [AgGaSe<sub>2</sub> (300 meV)、AgInSe<sub>2</sub> (321 meV)] となっている。

*c*-CdSe は極低温 ( $T \rightarrow 0$ ) において  $dE_{0\alpha}/dT$  は  $\pm 0$  であり、温度が上昇すると徐々に値は減少し、最終的に高温で  $dE_{0\alpha}/dT \sim -4 \times 10^{-4}$  eV/K という値で一定となる。*c*-CdSe の熱膨張に関するデータは報告されていない。他の II-VI 族、III-V 族のデータを参考にとると<sup>28,29)</sup>、*c*-CdSe は 100 K 以下の低温で負の線熱膨張係数を示すことが予想される。しかし、2 元の化合物半導体は電子-格子の項  $\Delta E_{ph}$  に比べ、熱膨張の項  $\Delta E_{th}$  の影響が非常に小さい。実際、ZnO では  $T=300$  K において  $\Delta E_{th}$  の占める割合は全体のシフト量  $\Delta E_{0\alpha}$  のわずか 7%<sup>30)</sup>、GaP では  $T=300$  K で 16 %、 $T=100$  K で 4% である<sup>31)</sup>。このようなことから *c*-CdSe、ZnO、GaP では、どの温度においても正の温度係数は観測されないと考えられる<sup>28,29)</sup>。正の温度係数は HgSe、HgTe といった半金属の物質でのみ観測されている。

Table 5-7 において *c*-CdSe と AgInSe<sub>2</sub> の  $dE_{0\alpha}/dT$  ( $T=300$  K) の絶対値を比較すると、*c*-CdSe の方が大きな値であることが分かる。これは *c*-CdSe に比べ、AgInSe<sub>2</sub> の温度に対するバンドギャップエネルギーの変化量が少ないことを意味している。式(5-8)で表したように、総合的な変化量  $\Delta E_{0\alpha}$  は 2 つの異なる寄与  $\Delta E_{th}(T)$  と  $\Delta E_{ph}(T)$  の合計から得られる。これらの寄与は Fig. 5-17 (b) から分かるようにそれぞれ符号が異なっている。従って、高温において AgInSe<sub>2</sub> では負の  $\Delta E_{ph}(T)$  を正の  $\Delta E_{th}(T)$  が打ち消すように作用するため、*c*-CdSe よりも総合的な変化量が小さくなると考えられる。

## 参考文献

- 1) P. Benoit, P. Charpin, R. Lesueur and C. Djega-Mariadasson, Jpn. J. Appl. Phys. **19**, 85 (1980).
- 2) H. D. Lutz, M. Fischer, H. P. Baldus and R. Blachnik, J. Less-Common Met., **143**, 83 (1988).
- 3) S. Adachi, *Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors* (Wiley, Chichester, 2005).
- 4) S. Ozaki and S. Adachi, J. Appl. Phys. **100**, 113526 (2006).
- 5) E. Grilli, M. Guzzi, E. Camerlenghi, and F. Pio, Phys. Status Solidi A **90**, 691 (1985).
- 6) G. Kanellis and K. Kampas, Mater. Res. Bull. **13**, 9 (1978).
- 7) M. L. Cohen and V. Heine, in *Solid State Physics*, Vol. 24, edited by H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull (Academic, New York, 1970).
- 8) S. N. Rashkeev and W. R. L. Lambrecht, Phys. Rev. B **63**, 165212 (2001).
- 9) J. G. Albornoz, R. Serna, and M. León, J. Appl. Phys. **97**, 103515 (2005).
- 10) P. W. Yu, W. J. Anderson, and Y. S. Park, Solid State Commun. **13**, 1883 (1973).
- 11) N. Yamamoto, H. Horinaka, and T. Miyauchi, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **18**, 255 (1979).
- 12) J. J. M. Binsma, L. J. Giling, and J. Bloem, J. Lumin. **27**, 55 (1982).
- 13) C. Bellabarba and C. Rincon, Jpn. J. Appl. Phys., Suppl. **32**, 599 (1993).
- 14) A. Bauknecht, S. Siebentritt, J. Albert, Y. Tamm, and M. C. Lux-steiner, Jpn. J. Appl. Phys., Suppl. **39**, 322 (2000).
- 15) S. Ozaki, M. Sasaki, and S. Adachi, Phys. Status Solidi A **203**, 2648 (2006).
- 16) M. Cardona, Solid State Commun. **133**, 3 (2005).
- 17) L. Malikova, W. Krystek, F. H. Pollak, N. Dai, A. Cavus, and M. C. Tamargo, Phys. Rev. B **54**, 1819 (1996).
- 18) S.-H. Wei, A. Zunger, I.-H. Choi, and P. Y. Yu, Phys. Rev. B **58**, R1710 (1998).
- 19) J. B. Cáceres and C. Rincón, Phys. Status Solidi B **234**, 541 (2002).
- 20) N. S. Orlova and I. V. Bodnar, Phys. Status Solidi A **101**, 421 (1987).
- 21) S. Biernacki and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **63**, 290 (1989).
- 22) R. Pässler, Phys. Status Solidi B **216**, 975 (1999).
- 23) D. G. Thomas and J. J. Hopfield, Phys. Rev. **116**, 573 (1959).
- 24) J. J. Hopfield, J. Phys. Chem. Solids **15**, 97 (1960).
- 25) J. E. Jaffe and A. Zunger, Phys. Rev. B **28**, 5822 (1983).
- 26) S. Chen, X. G. Gong, and S.-H. Wei, Phys. Rev. B **75**, 205209 (2007).
- 27) M. J. Thwaites, R. D. Tomlinson, and M. J. Hampshire, Solid State Commun. **23**, 905 (1977).
- 28) S. Adachi, *Handbook on Physical Properties of Semiconductors Volume 2: III-V Compound Semiconductors* (Kluwer Academic, Boston, 2004).
- 29) S. Adachi, *Handbook on Physical Properties of Semiconductors Volume 3: II-VI Compound Semiconductors* (Kluwer Academic, Boston, 2004).



- 30) S. Ozaki, T. Mishima, and S. Adachi, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **42**, 5465 (2003).
- 31) T. Mishima, M. Miura, S. Ozaki, and S. Adachi, J. Appl. Phys. **91**, 4904 (2002).
- 32) J. L. Shay, B. Tell, H. M. Kasper, and L. M. Schiavone, Phys. Rev. B **7**, 4485 (1973).
- 33) A. El-Korashy, M. A. Abdel-Rahim, and H. El-Zahed, Thin Solid Films **338**, 207 (1999).
- 34) A. H. Ammar, A. M. Farid, and M. A. M. Seyam, Vacuum **66**, 27 (2002).
- 35) O. Madelung, *Semiconductors: Data Handbook* (Springer, Berlin, 2004).
- 36) T. Kawashima, S. Adachi, H. Miyake, and K. Sugiyama, J. Appl. Phys. **84**, 5202 (1998).
- 37) B. Gržeta-Plenković, S. Popović, B. Čelustka, and B. Šantić, J. Appl. Crystallogr. **13**, 311 (1980).

## 第 6 章 結論

---

本研究では、 $\text{AgInSe}_2$  族化合物である  $\text{AgInSe}_2$  半導体結晶の光学特性の評価を行うことを目的とした。光学特性の評価には、光吸収測定、フォトルミネッセンス(PL)測定、分光エリプソメトリー (SE) 測定、フォトリフレクタンス (PR) 測定を用いた。

第 2 章では、 $\text{AgInSe}_2$  族半導体について、第 3 章では各測定の原理及び実験装置について、第 4 章では試料の作製方法について述べた。

第 5 章では、 $\text{AgInSe}_2$  の XRD 測定、光吸収測定、PL 測定、SE 測定、PR 測定、で光学特性を評価した。

XRD 測定では、成長させた試料はカルコパイライト構造の  $\text{AgInSe}_2$  であり、他の物質の混在はないことを確認した。

光吸収測定の結果、 $\alpha^2$  のプロットが直線に乗ることから、直接遷移型の半導体であることが分かった。また、 $E_{\perp c}$  と  $E_{\parallel c}$  の結果では立ち上がるエネルギーが異なり、二色性を示した。同様の実験を温度を変化させて行うことにより、バンドギャップエネルギー  $E_g$  の温度変化を調べた。その結果 120 K 以下の温度で、温度上昇に対して  $E_g$  が増加するという一般的な半導体では観測されないような特徴的な温度変化が得られた。

PL 測定では  $E_g$  よりもわずかに低エネルギー側に位置する  $E \sim 1.16$  eV でピークを観測した。観測されたピークは非対称なガウス関数を 2 つ考慮することでフィッティングを行った。また、励起光強度依存の測定から、観測された発光はドナー・アクセプターペア(DAP)発光であることを確認した。

SE 測定では、臨界点構造を反映するピークが複数あり、 $E_{\perp c}$  と  $E_{\parallel c}$  で明確な違いを持つスペクトルが観測された。そのスペクトルに対して MDF 理論を用いた解析を行い、1.2–5.3 eV の範囲では  $E_0$ – $E_8$  の臨界点があることが分かった。

PR 測定では 3 つに分裂したバンド A、B、C からの遷移に起因するピークを観測した。得られたスペクトルを SCP モデルにより解析することで、15 K におけるバンドギャップは  $E_{0A}=1.360$  eV、 $E_{0B}=1.229$  eV、 $E_{0C}=1.640$  eV であることが分かった。また温度依存測定の結果、 $E_{0\alpha}$  は光吸収測定で得られた結果同様、特異な温度変化を示した。これに対して、電子-格子相互作用による変化分( $\Delta E_{ph}$ )と熱膨張による変化分( $\Delta E_{th}$ )を考慮して解析を行った結果、上手く実験結果を再現することができた。

PR 測定の結果に対して quasi-cubic model を考慮することで、スピン軌道相互作用と結晶場分裂エネルギーをそれぞれ  $\Delta_{so} = 321$  meV、 $\Delta_{cr} = -172$  meV と求めた。また、バンドギャップと結晶構造に関するパラメータを他の物質と比較することで、 $\Gamma$  点のバンド構造について考察した。

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、様々な方面において懇切丁寧にご指導して下さい、いつでも親身に相談に乗って頂いた尾崎俊二准教授に心より感謝致します。

研究に対して数多くのご助言を下さり、さらに研究へ取り組む姿勢など様々な面でご教授下さった安達定雄教授に深く感謝致します。

研究において、有益なご助言を頂いた宮崎卓幸准教授、中村俊博助教に深く感謝致します。

電気炉の作製をはじめとし、実験部品工作等、多大なお力添えを頂いた野口克也技官、装置の取扱いについてご助言を下さった尾池弘美技官に深く感謝致します。

研究における様々な知識や実験装置の使い方など、丁寧に教えて頂いた武宣成氏、新井進也氏に深く感謝致します。

実験や解析のサポートをはじめ、親身に研究の相談に乗って頂いた堀健人氏に深く感謝致します。

共に研究し、ご協力頂いた尾崎研究室、安達研究室、宮崎研究室の皆様に深く感謝致します。

最後となりましたが、私の両親をはじめとする、多数の方々からご支援を頂くことにより、本研究を行うことができました。ここに記して感謝いたします。